



# Fractionnement isotopique de l'Erbium et de l'Ytterbium dans le système Terre-Lune

Emmanuelle Albalat

## ► To cite this version:

Emmanuelle Albalat. Fractionnement isotopique de l'Erbium et de l'Ytterbium dans le système Terre-Lune. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2012. Français. NNT : 2012ENSL0793 . tel-00780334

**HAL Id: tel-00780334**

**<https://theses.hal.science/tel-00780334>**

Submitted on 23 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

## THESE

présentée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON - UNIVERSITÉ DE LYON  
Spécialité : Sciences de la Terre  
Laboratoire de Géologie de Lyon

**Emmanuelle Albalat**

---

### Fractionnement isotopique de l'Erbium et de l'Ytterbium dans le système Terre-Lune

---



soutenue le 20 décembre 2012

devant le jury composé de :

Francis ALBAREDE	Directeur de thèse
Maud BOYET	Rapporteur
Bernard MARTY	Rapporteur
Janne BLICHERT-TOFT	Examineur
Jean-Louis BIRCK	Examineur
Olivier DONARD	Examineur



[...] j'imaginai mille définitions de la Lune : de sorte qu'à force d'appuyer cette croyance burlesque par des raisonnements presque sérieux, il s'en fallait peu que je n'y déferasse déjà, quand le miracle ou l'accident, la Providence, la fortune, ou peut-être ce qu'on nommera vision, fiction, chimère, ou folie, si on veut, me fournit l'occasion qui m'engagea à ce discours.

---

*Histoire comique des états et empires de la Lune et du Soleil*

CYRANO DE BERGERAC





## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Francis Albarède pour m'avoir proposé de réaliser ce projet, pour m'avoir donné la chance de manipuler des échantillons lunaires des missions Apollo et pour m'avoir encadrée et soutenue tout au long de ce travail.

Un merci également très sincère à Janne Blichert-Toft pour ses précieux conseils, particulièrement en salle blanche mais aussi personnels.

Je tiens à remercier Maud Boyet et Bernard Marty pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Jean-Louis Birck, Olivier Donnard et Janne Blichert-Toft d'en être les examinateurs.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et la disponibilité de Philippe Telouk avec lequel j'ai appris beaucoup sur les spectromètres de masse.

Je remercie également les étudiants passés et présents pour les nombreuses discussions qui m'ont permis d'éclaircir les notions de géologie... les chercheurs de notre laboratoire avec qui j'ai la chance de discuter et d'apprendre quotidiennement...mes amis et collègues avec qui j'ai plaisir à travailler (ou non) chaque jour au laboratoire ...

Et ma famille pour son soutien...



# Table des matières

<b>Présentation du mémoire</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>3</b>
1.1 Le système Terre-Lune et l'hypothèse de l'impact géant . . . . .	3
1.2 L'origine des fractionnements isotopiques . . . . .	15
1.3 La choix des objets étudiés . . . . .	16
1.3.1 Les échantillons terrestres . . . . .	16
1.3.2 Les météorites . . . . .	18
1.3.3 Les échantillons lunaires . . . . .	19
<b>2 Protocoles analytiques</b>	<b>21</b>
2.1 Préparations chimiques et analyses élémentaires . . . . .	22
2.1.1 Le matériel et les réactifs . . . . .	22
2.1.2 La préparation et la dissolution des échantillons . . . . .	22
2.1.3 La purification chimique de l'erbium et de l'ytterbium . . . . .	23
2.1.4 La purification chimique du gadolinium . . . . .	28
2.1.5 La mesure des concentrations élémentaires . . . . .	30
2.2 Analyses isotopiques au spectromètre de masse à multicollecion . . . . .	32
2.2.1 La spectrométrie isotopique par ICP-MS . . . . .	32
2.2.2 Les spécificités de la mesure de l'erbium et de l'ytterbium . . . . .	35
2.2.3 La correction du fractionnement instrumental . . . . .	38
2.2.4 L'intercalibration échantillon-standard avec correction interne du biais instrumental . . . . .	39
2.2.5 Validation des mesures spectroscopiques . . . . .	45
2.2.6 L'analyse des isotopes de l'ytterbium par la méthode du double-spike	46
2.2.7 La mesure des isotopes du Gadolinium . . . . .	50
<b>3 Fractionnement isotopique de l'erbium et de l'ytterbium dans les matériaux planétaires</b>	<b>53</b>
3.1 Résumé des principaux résultats de l'article . . . . .	54

3.2	<i>Er and Yb isotope fractionation in planetary materials . . . . .</i>	56
<b>4</b>	<b>Capture des neutrons par <math>^{167}\text{Er}</math> dans les échantillons lunaires</b>	<b>71</b>
4.1	Introduction . . . . .	71
4.1.1	Les neutrons et leur interaction avec la matière . . . . .	73
4.1.2	La composition chimique globale du régolithe lunaire . . . . .	75
4.1.3	La capture neutronique des nucléides dans les échantillons des missions Apollo . . . . .	76
4.1.4	Capture des neutrons par $^{167}\text{Er}$ . . . . .	79
4.2	Echantillons analysés et méthodes . . . . .	79
4.3	Résultats et discussion . . . . .	81
4.3.1	Mise en évidence de la capture neutronique . . . . .	81
4.3.2	Fractionnements dépendants et indépendants de la masse . . . . .	83
4.3.3	Comparaison des variations isotopiques de Er et Gd dues à la capture neutronique . . . . .	91
4.3.4	Effet de capture par $^{176}\text{Lu}$ sur les compositions isotopiques de Hf et Yb	95
4.3.5	Correction des effets de capture . . . . .	98
4.4	Conclusion . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>101</b>
	<b>Annexes</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Supplément électronique de l'article</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>Approximation linéaire du fractionnement de masse</b>	<b>143</b>
<b>C</b>	<b>Relation entre les valeurs <math>\epsilon</math>, <math>\delta</math> et la section efficace de capture <math>\sigma</math></b>	<b>145</b>
<b>D</b>	<b>Détermination de la variation isotopique <math>\Delta</math> due à la capture neutronique</b>	<b>149</b>
<b>E</b>	<b>Variations isotopiques de Er et Gd exprimées par <math>\epsilon_{\text{Er}}</math> et <math>\epsilon_{\text{Gd}}</math></b>	<b>151</b>

# Présentation du mémoire

L'origine de la Lune a longtemps été source de questionnements. La théorie de l'impact géant planétaire, élaborée dans les années 1970 à partir des informations apportées par les missions Apollo, est maintenant soutenue par la majorité des scientifiques. Des modélisations dynamiques de cet impact, réalisés dans les années 2000, ont apporté des précisions sur la taille de l'impacteur, sur sa trajectoire, sur le stade de la formation de la Terre au moment de la collision et sur les débris produits.

Les compositions chimiques de la Terre et de la Lune présentent des similitudes et des différences dont l'origine est encore discutée et qui peuvent être imputées à la composition initiale des objets avant l'impact, à l'impact lui-même ou encore à un apport tardif de matériel sur l'un ou l'autre des deux objets. A la différence de la Terre, nous ne disposons pas ou peu de roches représentatives du manteau lunaire. La composition du manteau lunaire est estimée par des modèles de composition globale de la Lune, basés notamment sur l'analyse chimique et isotopique des roches de surface et sur l'hypothèse que les proportions relatives des éléments réfractaires sont identiques à celles des chondrites. Ces modèles s'accordent sur un certain nombre de caractéristiques mais diffèrent sur l'abondance relative des éléments réfractaires lithophiles du manteau lunaire par rapport au manteau terrestre. Il est possible, selon certaines études, que l'impact géant à l'origine de la formation de la Lune ait été suffisamment énergétique pour générer des fractionnements des éléments réfractaires pendant l'étape de condensation de la vapeur formée par l'impact.

L'objectif de ce travail est d'étudier les fractionnements à haute température et la condensation partielle des éléments par l'analyse isotopique de l'erbium et de l'ytterbium dans différents matériaux planétaires. Ces deux éléments ont en effet des propriétés géochimiques très proches et, bien que tous deux réfractaires, des températures de condensation différentes.

La problématique de ce projet est développée dans l'introduction de ce manuscrit. Le chapitre 2 est consacré à la description des techniques chimiques et spectroscopiques que nous avons mis au point pour mesurer les compositions isotopiques de l'erbium et de l'ytterbium. Les résultats obtenus dans ce travail ont fait l'objet d'une publication qui, après un résumé des points principaux, constitue le chapitre 3. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des effets de capture neutronique dus à l'interaction des rayons cosmiques avec le sol lunaire que nous avons étudié plus en détail et qui sont développés dans le chapitre 4.



# Chapitre 1

## Introduction

L'exploration de Barbicane et de ses amis autour de la Lune avait permis de contrôler les diverses théories admises au sujet du satellite terrestre. Ces savants avaient observé de visu, et dans des conditions toutes particulières. On savait maintenant quels systèmes devaient être rejetés, quels admis, sur la formation de cet astre, sur son origine, sur son habitabilité. Son passé, son présent, son avenir, avaient même livré leurs derniers secrets.

---

*Autour de la Lune*

JULES VERNE

LA FORMATION du Système Solaire est une gigantesque partie de billard cosmique ordonnée par la gravité. Le système Terre-Lune en est un exemple unique dans le Système Solaire actuel. En effet, la Lune est un astre particulièrement gros par rapport à la planète autour de laquelle elle est en orbite, et la Terre est la plus massive et la seule des planètes rocheuses à posséder un satellite, les deux satellites de Mars n'étant que de petits astéroïdes capturés par la planète. La formation de la Terre et la formation de la Lune sont en ce sens indissociables.

### 1.1 Le système Terre-Lune et l'hypothèse de l'impact géant

A partir des années 1970, avec l'étude des échantillons et des photographies ramenés par les missions Appolo et Luna, les scientifiques ont élaboré ce qui semble être l'hypothèse la plus probable sur la formation de la Lune : l'impact géant planétaire (Hartmann et Davis 1975, Cameron et Ward 1976). Cette théorie, qui fait maintenant à peu près consensus, soutient que la Lune s'est formée à partir de débris et de vapeur produits par un impact géant entre la proto-Terre et un impacteur d'environ la taille de la planète Mars aujourd'hui. Selon les simulations numériques de Canup et Asphaug (2001) et Canup (2004; 2008), l'impact géant aurait eu lieu peu après la fin de l'accrétion de la terre, le disque proto-lunaire généré par l'impact serait composé majoritairement de matériel provenant de l'impacteur ( $>70\%$ ) et serait un mélange de matériel fondu et vaporisé (10 à 30 % de vapeur). Les arguments géochimiques



en faveur d'un impact géant sont de nature plus indirecte que les modèles dynamiques, en particulier parce que les conséquences de l'impact sur les similarités et les différences des compositions chimiques de la Terre et de la Lune n'ont pas encore totalement été explorées.

Les missions Apollo, Luna, Clementine et Prospector ont apporté des informations cruciales sur la structure et la composition de la Lune. La densité de celle-ci est de 3.4, soit à peu près la densité moyenne d'une roche silicatée, alors que la densité de la Terre est de 5.5. Ceci implique que la Lune est appauvrie en fer et en nickel par rapport à la Terre. La Lune possède probablement un petit noyau métallique riche en fer, solide et partiellement fondu (Weber *et al.* 2011). Les données sismiques apportent des contraintes géophysiques sur la structure du manteau lunaire et sur les changements de phases minéralogiques. Les données magnétiques nous informent sur le champ magnétique actuel et fossile de la Lune. Quant aux données sur sa composition, elles proviennent de l'étude pétrologique des basaltes lunaires et du matériel pyroclastique dont on pense qu'ils proviennent de diverses profondeurs à l'intérieur du manteau lunaire. D'autres informations sont issues de modèles sur la composition globale de la Lune silicatée (Ganapathy et Anders 1974, Dreibus *et al.* 1977, Taylor 1980, Warren 2005). Ces modèles reposent d'une part sur l'hypothèse que les éléments réfractaires ne sont pas fractionnés et sur une appréciation des concentrations initiales en éléments volatils des objets planétaires avant l'impact, et d'autre part sur des analyses chimiques et isotopiques des roches de surface. Un certain nombre de caractéristiques du manteau lunaire sont clairement reconnues.

- Le manteau lunaire est uniformément appauvri en éléments volatils par rapport à la Terre silicatée, elle-même appauvrie par rapport aux chondrites (Ringwood 1977). Ceci est particulièrement vrai pour  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$  (Wolf et Anders 1980) mais également pour les éléments très et modérément volatils ( $T_{cond} < 1100$  K).
- Le manteau lunaire est également appauvri en éléments sidérophiles (Richter 1996) par rapport au manteau terrestre, à l'exception du fer lui-même. Cet appauvrissement est corrélé avec l'augmentation des coefficients de partage métal-silicate des éléments (Co-W-Ni-Mo-Au-Pd-Re-Ir) (Taylor 1987) mais pas avec leur volatilité (Re-W-Ir-Mo-Pd-Au-Co-Ni) (Newsom et Taylor 1989, Richter et Drake 2000, Day *et al.* 2010).
- Comme en attestent les teneurs en fer des basaltes des deux planètes, la proportion de FeO dans le manteau lunaire est supérieure à celle du manteau terrestre (estimée respectivement par exemple à  $\sim 13\%$  et  $\sim 8\%$  par Taylor (1987)).

Des désaccords subsistent toutefois entre les différents modèles de composition du manteau lunaire. Certains auteurs arrivent à la conclusion que le rapport Fe/Mg du manteau lunaire est supérieur à celui du manteau terrestre (Ringwood 1977, Khan *et al.* 2007), et d'autres qu'il

lui est sensiblement identique (Warren 2005). D'autre part, les estimations des abondances des deux manteaux en éléments réfractaires lithophiles présentent des différences importantes d'un modèle à un autre. Ils se divisent en deux catégories : ceux pour lesquels l'abondance lunaire des éléments réfractaires est proche des abondances terrestres, et ceux pour lesquels cette abondance est significativement supérieure à la terre d'environ 50 % (Taylor *et al.* 2006).

L'estimation de la composition du manteau lunaire est particulièrement difficile dans la mesure où, à la différence de la Terre, nous ne disposons pas ou peu de roches représentatives du manteau, telles que les xénolithes de péridotites dans les kimberlites terrestres ou les intrusions ultra-basiques, ainsi que d'une large gamme de roches magmatiques de compositions différentes. Les contrastes de compositions chimiques entre la Terre et la Lune peuvent provenir, de la composition initiale des deux objets avant l'impact, de l'impact lui-même, ou encore d'un apport tardif de matériel sur l'un ou l'autre des corps à différents moments de leurs histoires. Tout modèle de composition chimique de la Lune doit tenir compte de la similitude isotopique des deux objets une fois les fractionnements dépendants de la masse pris en compte. Les compositions isotopiques de l'oxygène des manteaux terrestres et lunaires sont indistinguables, les  $\Delta^{17}\text{O}$  des deux corps sont identiques (Clayton *et al.* 1973, Wiechert *et al.* 2001). Il en est exactement de même pour les mesures en  $\epsilon^{50}\text{Ti}$  (Leya *et al.* 2008, Trinquier *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2012) et  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  (Trinquier *et al.* 2007, Qin *et al.* 2010). Le  $\Delta^{17}\text{O}$  ( $=\delta^{17}\text{O} - 0.52 \delta^{18}\text{O}$ ) représente la signature isotopique de l'oxygène des objets une fois les fractionnements dépendants de la masse liés aux processus géologiques déduits.  $\epsilon^{50}\text{Ti}$  et  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  tracent les anomalies nucléosynthétiques en  $^{50}\text{Ti}$  et  $^{54}\text{Cr}$  hérités de la composition du matériel originel qui a formé les objets étudiés. Ces anomalies sont, à l'échelle du Système Solaire, fortement corrélées à  $\Delta^{17}\text{O}$  (Trinquier *et al.* 2007).

La meilleure hypothèse pour expliquer l'homogénéité isotopique des systèmes décrits précédemment est que le disque proto-lunaire et la Terre aient subi des mélanges vigoureux juste après l'impact alors que le système était principalement fondu et partiellement vaporisé. C'est ce que propose le modèle de Pahlevan et Stevenson (2007), dans lequel l'énergie générée par l'impact est suffisante pour que le matériel qui a formé la Lune passe au travers d'un disque partiellement vaporisé, à très haute température, créant ainsi des échanges violents entre l'océan de magma terrestre et le magma du disque proto-lunaire. Une homogénéisation des magmas est ainsi possible (Fig.1.1).

L'homogénéisation des anomalies nucléosynthétiques par le mécanisme Pahlevan et Stevenson (2007) n'implique pas nécessairement une homogénéisation des abondances des isotopes stables entre les différents corps issus de l'impact lunaire, car des fractionnements isotopiques peuvent intervenir à haute température entre fer et silicates ou entre silicates. Elle n'implique pas non plus d'homogénéité des rapports des éléments réfractaires.

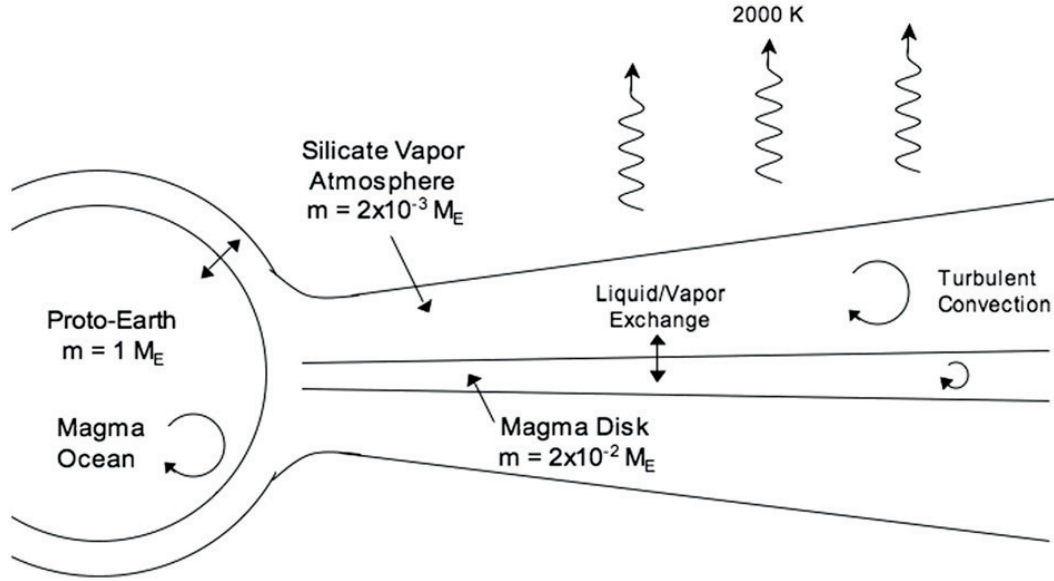


FIGURE 1.1 – Schéma de la Terre et du disque proto-lunaire immédiatement après l'impact géant. L'importante quantité de chaleur perdue génère de la convection dans les différents réservoirs du système. Les échanges des deux magmas liquides avec la vapeur silicatée commune dans l'atmosphère leur permettent de s'équilibrer. La totalité du réservoir silicaté terrestre participe aux échanges grâce à la convection terrestre interne. Pahlevan et Stevenson (2007).

En ce qui concerne les isotopes stables, le silicium est un élément qui a fait l'objet de discussion car il peut fractionner entre fer et silicate à haute température. La composition isotopique du silicium est identique sur la Terre et la Lune et significativement différente de celle des chondrites (Georg *et al.* 2007, Fitoussi *et al.* 2009, Fitoussi et Bourdon 2012). Cette différence de composition isotopique en Si entre la Terre et les chondrites est expliquée par le fait que le fractionnement isotopique du Si serait survenu lors de la différenciation du noyau, avec une ségrégation du Si dans le noyau (Armytage *et al.* 2012). Ce processus n'est pas envisageable pour la Lune dans la mesure où il requiert des conditions de haute température et de haute pression qui ne sont pas pertinentes pour la Lune (Gessmann, 2001). Dans ce contexte, seule une homogénéisation des isotopes du Si des deux objets pendant une phase de mélange entre le magma et la vapeur produits par l'impact géant peut expliquer la similarité des composition isotopique en Si entre Terre et Lune en dépit de leurs abondances isotopiques non chondritiques.

Le système  $^{182}\text{Hf}$ - $^{182}\text{W}$  offre une perspective différente sur le fractionnement de deux éléments réfractaires Hf, qui est lithophile, et W qui est sidérophile. L'abondance de l'isotope  $^{182}\text{W}$  du manteau lunaire est identique à celle du manteau terrestre (Touboul, 2007 et 2009). L'étude des isotopes du tungstène permet d'évaluer la chronologie de l'accrétion et de la formation du noyau. La Terre et la Lune ont des tailles suffisamment différentes pour que

ces processus n'aient pas pu prendre le même temps. Aussi, la similarité des compositions isotopiques en W des deux planètes suggère qu'on ne peut identifier de fractionnement Hf/W pendant la condensation de la Lune.

De même, l'abondance de l'isotope radiogénique  $^{53}\text{Cr}$  est également identique pour la Terre et la Lune (Lugmair et Shukolyukov 1998, Birck *et al.* 1999). Différents processus sont susceptibles de fractionner le couple Mn/Cr du radichronomètre éteint  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  : la volatilité, Mn étant modérément volatil ( $T_{\text{cond}}=1158\text{ K}$ ) et Cr modérément réfractaire ( $T_{\text{cond}}=1296\text{ K}$ ), la différenciation magmatique, Cr étant plus compatible que Mn ou encore la ségrégation du noyau avec un caractère plus sidérophile de Cr par rapport à Mn.

Aucune évidence de fractionnements chimiques ou isotopiques survenus au moment de l'impact n'est donc apportée par ces systèmes isotopiques. Toutefois, le silicium n'étant que modérément réfractaire, et les propriétés géochimiques des isotopes pères et fils dans les systèmes Hf/W et Mn/Cr étant très différentes, ces systèmes ne permettent pas d'exclure la possibilité de fractionnements chimiques ou isotopiques dans les conditions de très haute température du système peu après l'impact et/ou liés à des effets d'oxydo-réduction, pendant l'étape de condensation de la Lune. La séparation puis l'équilibre entre les phases liquide et vapeur juste après l'impact ont certainement joué un rôle important dans la formation de la Lune et permis de fractionner chimiquement les éléments. On peut en particulier penser que la vapeur résiduelle à l'impact et les silicates qui condensent à partir de celle-ci puissent se distribuer différemment entre la Lune et la Terre.

Le modèle de fractionnement liquide/vapeur à l'équilibre thermodynamique du système Terre-Lune de Pahlevan *et al.* (2011) se focalise sur la séparation des phases dans l'atmosphère de la Terre après impact et sur le rapport FeO/MgO qu'ils ont jugé un bon traceur des fractionnements chimiques. En effet, Mg et Fe sont deux éléments majeurs et leur oxydes, donc leurs silicates correspondants, ont des comportements différents pendant la condensation, FeO étant plus volatil que MgO (Nagahara *et al.* 1988). De plus, les incertitudes sur le rapport Fe/Mg de la Lune par rapport à celui de la Terre suggèrent d'étudier l'effet de ce paramètre. Pahlevan *et al.* (2011) montrent que les fractionnements chimiques des éléments Fe et Mg à haute température sont plausibles entre la Terre et la Lune. Par contre, ces fractionnements s'accompagnent nécessairement d'un appauvrissement de la Lune en éléments réfractaires par rapport à la Terre, ce qui va à l'encontre des modèles de composition de la Lune les plus influents (Warren 2005, Ringwood 1977) qui ne prennent en compte aucun fractionnement chimique des éléments réfractaires lié à l'impact.

Pahlevan *et al.* (2011) établissent également que les fractionnements chimiques et isotopiques sont concomitants pendant l'étape de condensation de la Lune, et que la séparation des phases liquide/vapeur, même à très haute température, peut générer des fractionnements isotopiques dépendants de la masse mesurables. Les travaux de Urey (1947) ont pourtant montré que l'amplitude des fractionnements isotopiques diminue quand la température augmente et

devient négligeable à très haute température. Toutefois, les fractionnements considérés comme négligeables à l'époque sont inférieurs à  $1$  voire  $2 \pm$  par unité de masse (Davis et Richter 2007), ce qui est maintenant tout à fait mesurable grâce à l'amélioration des précisions obtenues par les techniques de spectrométrie de masse. De plus, des fractionnements isotopiques dépendants

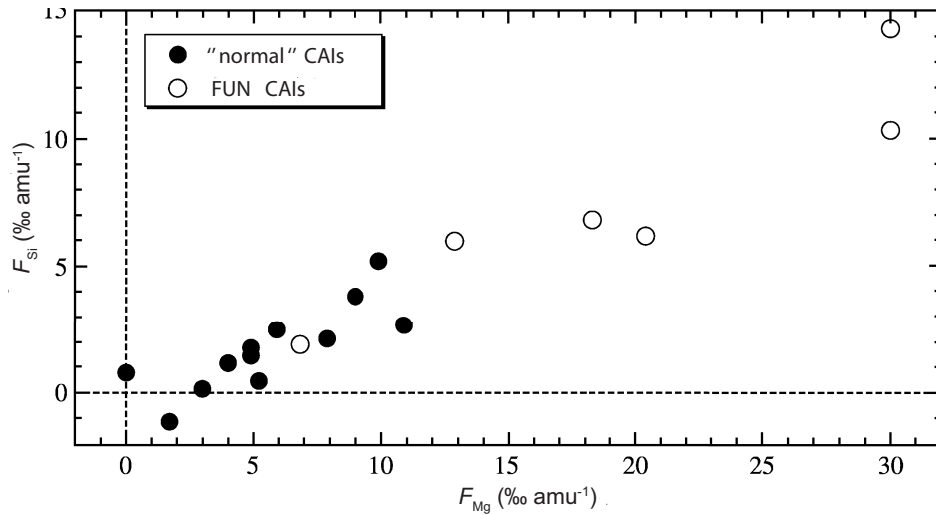


FIGURE 1.2 – Correlation des fractionnement isotopiques dépendant de la masse de Mg et Si mesurées dans des CAIs. Davis et Richter (2007).

de la masse, notamment ceux de Si, Mg, et Ca (Davis et Richter 2007, Huang *et al.* 2012) dans les processus d'évaporation et de condensation à haute température ont déjà été mesurés dans certaines inclusions réfractaires (CAIs) qui sont les premiers condensats du Système Solaire en formation. Ces fractionnements ont été reproduits en laboratoire par des expérimentations d'évaporation et modélisés par des calculs de fractionnements cinétiques théoriques (Richter *et al.* 2002; 2009, Davis et Richter 2007).

Ainsi, l'existence de fractionnements isotopiques dépendant de la masse dans les processus d'évaporation et de condensation à très haute température a été observée. D'autre part, la puissance de l'impact géant à l'origine de la formation de la Lune a été suffisant pour vaporiser partiellement l'impacteur et produire un disque d'accrétion autour de la Terre. Enfin, les phases gazeuse et condensée ainsi générées ont pu s'équilibrer, amenant le système dans des conditions propres à la condensation partielle des éléments.

L'étude isotopique des éléments qui fractionnent à haute température est donc certainement une bonne approche pour mieux comprendre les processus de condensation de la vapeur formée par l'impact.

Les températures de condensation des éléments sont des données essentielles pour l'étude des processus de fractionnement liés à la volatilité. Depuis les années 1960, de nombreux travaux ont été dédiés à calculer les tendances de volatilité, exprimées par la température de

condensation, d'un élément et de ses composés. Elle est calculée à partir des propriétés thermodynamiques de chacun des éléments et de leurs abondances dans la nébuleuse solaire. Le travail de Lodders (2003) est le plus récent et est maintenant une référence en matière de température de condensation. Ces calculs sont basés sur la composition du disque protoplanétaire dominé par l'hydrogène ( $\sim 71\%$  en masse) et l'hélium ( $\sim 27\%$  en masse). Il est certain que l'environnement du système Terre-Lune après l'impact est dépourvu d'hydrogène et que ces conditions peuvent modifier significativement la séquence de condensation des éléments. Schaefer et Fegley Jr. (2004a) ont réalisé un modèle thermodynamique dans un environnement moins réducteur, sans hydrogène, ce qui est certainement plus approprié pour l'étude de la volatilité dans le système Terre-Lune. Ils ont calculé pour quelques éléments (O, Na, K, Fe, Si, Mg, Ca, Al, Ti) la composition de la vapeur en fonction de la température, à l'équilibre avec différentes compositions de laves dans le but d'estimer la vaporisation et la perte de certains éléments due à l'intense activité magmatique de la planète Io. Ainsi, ils n'ont étudié le comportement que d'un petit nombre d'éléments, dans une gamme de température incomplète pour le problème qui nous intéresse (de 1700 K à 2400 K), et ceci à partir de composition de matériel initial riche en volatils, ce qui n'est pas le cas du système Terre-Lune. Aussi, bien que les conditions oxyde-réductrices du modèle thermodynamique de Lodders (2003) ne s'appliquent pas parfaitement au système Terre-Lune, nous nous référerons, dans ce travail, aux températures de condensation calculées par Lodders (2003) (Fig.1.3).

Cosmochemical Periodic Table of the Elements in the Solar System																					
2.43e10 H	<div><div>abund. EL Tc (K)</div><div><div>— Si = 1e6 atoms</div><div>— element symbol</div><div>— 50% condensation temperature at 1e-4 bar</div><div>s = solide solution</div></div><div><div>lithophile</div><div>chalcophile</div><div>siderophile</div><div>atmophile</div><div>refractory common</div><div>volatile</div><div>highly volatile</div></div></div> <td>2.343e9 He &lt; 3</td>																2.343e9 He < 3				
55.47 1142 s Li	0.7374 1452 s Be															17.32 900 s B	7.079e6 40 C	1.950e6 123 N	1.413e7 180 O	841.1 734 s F	2.148e6 9.1 Ne
57510 953 s Na	1.020e6 1336 Mg															84100 1653 Al	1.000e6 1310 Si	8373 1225 P	444900 664 S	5237 948 s Cl	102500 47 Ar
3692 1055 s K	62870 1517 Ca	34.20 1659 s Sc	2422 1582 Ti	288.4 1429 s V	12860 1296 s Cr	9168 1158 s Mn	838000 1334 Fe	2323 1352 s Co	47800 1353 s Ni	527 1037 s Cu	1226 726 s Zn	35.97 965 s Ga	120.6 883 s Ge	6.089 1065 s As	65.79 697 s Se	11.32 546 s Br	55.15 52 Kr				
6.572 893 s Rb	23.64 1464 s Sr	4.608 1659 s Y	11.33 1741 Zr	0.7554 1559 s Nb	2.601 1590 s Mo	Tc	1.900 1551 s Ru	0.3708 1392 s Rh	1.435 1324 s Pd	0.4913 996 s Ag	1.584 652 s Cd	0.1810 536 s In	3.733 704 s Sn	0.3292 879 s Sb	4.815 709 s Te	0.9975 531 s I	5.391 68 Xe				
0.3671 783 s Cs	4.351 1455 s Ba	0.4405 1578 s La	0.1699 1684 s Hf	0.02099 1573 s Ta	0.1277 1789 s W	0.05254 1821 s Re	0.6738 1812 s Os	0.6448 1603 s Ir	1.357 1408 s Pt	0.1955 1063 s Au	0.4128 252 s Hg	0.1845 532 s Tl	3.258 727 s Pb	0.1388 746 s Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112										
K.Lodders, 2003 Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements <i>Astrophys. J.</i> 591,1220-1247					1.169 1478 s Ce	0.1737 1582 s Pr	0.8355 1602 s Nd	Pm	0.2542 1590 s Sm	0.09513 1356 s Eu	0.3321 1659 s Gd	0.05907 1659 s Tb	0.3862 1659 s Dy	0.08986 1659 s Ho	0.2554 1659 s Er	0.0370 1659 s Tm	0.2484 1487 s Yb	0.03572 1659 s Lu			
					0.03512 Th 1659 s	Pa	9.31e-3 U 1610 s	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

FIGURE 1.3 – Température de condensation et abondances des éléments dans le système solaire. Lodders (2003).

Plusieurs éléments semblent intéressants pour étudier les fractionnements à haute température. En premier lieu, le silicium qui est un élément majeur et modérément réfractaire avec une température de condensation de 1310 K. Georg *et al.* (2007), Shahar *et al.* (2011) et Armytage *et al.* (2012) ont cependant montré que des fractionnements isotopiques peuvent survenir lors de la différenciation du noyau et aucune étude n'a jusqu'à présent pu mettre en évidence des compositions isotopiques en silicium différentes entre la Terre et la Lune. Le fer et le magnésium, deux éléments majeurs, sont également de bon candidats avec des températures de condensation qui se situent vers 1335 K. La composition isotopique du fer dans différents objets planétaires, des roches et minéraux terrestres et lunaires a été déjà été mesurée et longuement discutée (Poitrasson *et al.* 2004, Poitrasson 2007, Weyer *et al.* 2005, Teng *et al.* 2008, Moynier *et al.* 2006, Liu *et al.* 2010). Certains auteurs attribuent les fractionnements observés à une vaporisation partielle pendant l'accrétion des objets (Poitrasson *et al.* 2004, Poitrasson 2007), ce qui est pertinent dans le cas de la condensation de la Lune. Cependant, les fractionnements isotopiques du fer peuvent être aussi liés à des processus ignés pendant les étapes de différenciation des objets (Teng *et al.* 2008, Weyer *et al.* 2005, Liu *et al.* 2010, Wang *et al.* 2012). Cette dernière propriété du fer n'exclut pas qu'il puisse fractionner pendant des phénomènes de condensation mais n'en fait certainement pas un élément de choix pour l'étude des fractionnements à haute température dans le système Terre-Lune. Il est en de même pour le Mg pour lequel il a été démontré qu'un fractionnement isotopique intervenait dans les processus magmatiques et crustaux (Young et Galy 2004, Young *et al.* 2009, Chakrabarti et Jacobsen 2010). Le calcium, autre élément majeur réfractaire ( $T_{cond}=1517$  K), est également fractionné isotopiquement au cours des processus magmatiques à haute température (Farkaš *et al.* 2010, Huang *et al.* 2010). Enfin, on peut penser au titane et au baryum dont les températures de condensation respectives sont de 1582 K et 1455 K. Ces deux systèmes isotopiques sont utilisés comme traceurs des processus nucléosynthétiques dans le système solaire nouvellement formé (Ranen et Jacobsen 2006, Trinquier *et al.* 2009). Certains auteurs ont mis en évidence que cette signature isotopique de la nébuleuse précoce pouvait être effacée par des processus magmatiques (Zhu *et al.* 2002, Hidaka *et al.* 2003), ce qui est un critère limitant pour l'études des fractionnements des isotopes stables liés à la volatilité.

Deux éléments du groupe des terres rares, l'erbium et l'ytterbium nous ont paru particulièrement intéressants. On peut penser que les fractionnements isotopiques de Er et Yb qui se produisent au cours des processus pétrologiques, après l'accrétion de la Lune qui est l'étape que l'on veut étudier, sont faibles, mais ceci reste à démontrer. Leurs propriétés chimiques sont similaires mais leur températures de condensation sont différentes.

Les terres rares sont un groupe d'éléments (du lanthane au lutécium, avec l'yttrium et le scandium) qui ont des propriétés chimiques très similaires. Ce sont des éléments traces, lithophiles, ils sont localisés principalement dans les roches silicatées du manteau et de la croûte et n'ont aucune affinité pour le fer et ses alliages (noyau). Les terres rares sont généralement

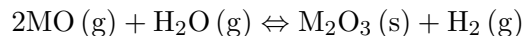
incompatibles, c'est à dire que lors de la fusion partielle d'une roche, elles iront préférentiellement dans le magma. Une exception est l'enrichissement des terres rares les plus lourdes dans le grenat. On trouve naturellement les terres rares comme cations trivalents (état d'oxydation +3) avec des rayons ioniques qui diminuent de façon régulière du lanthane au lutécium. Quand les phases minérales se forment, ou fondent, le partage des terres rares entre les phases est une fonction régulière de la taille de l'ion, qui décroît avec la masse atomique. Les terres rares légères sont en général plus incompatibles que les terres rares plus lourdes. Toutefois deux exceptions à cette règle sont Ce et Eu qui peuvent aussi exister à des états de valence différents, notamment  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Eu}^{2+}$ , dans certaines conditions. Le partage des terres rares est contrôlé par leur capacité à remplacer des éléments majeurs dans les minéraux et l'étendue avec laquelle les terres rares peuvent être complexées dans les magmas. Dans ces cas, les terres rares ne se distinguent entre elles pratiquement que par leur taille. Parmi les terres rares, l'erbium et l'ytterbium sont très proches dans la classification périodique, leurs masses et leurs rayons ioniques sont donc également très proches ( $R_{\text{Er}^{3+}} = 0.881\text{\AA}$  et  $R_{\text{Yb}^{3+}} = 0.858\text{\AA}$ ). On peut ainsi penser que leurs propriétés géochimiques sont extrêmement similaires, qu'ils réagissent de façon chimiquement équivalente au cours des processus pétrologiques.

Les fractionnements isotopiques attendus de ces deux éléments dans les processus magmatiques sont faibles dans la mesure où ceux sont des éléments lourds. On peut penser également qu'ils devraient être du même ordre de grandeur dans la mesure où leurs masses sont très proches  $M_{\text{Er}} = 167.26 \text{ g/mol}$  et  $M_{\text{Yb}} = 173.03 \text{ g/mol}$ . Toutefois, il est important de considérer les effets de l'environnement oxydo-réducteur sur les fractionnements isotopiques de Yb dans les réactions chimiques des milieux naturels. En effet, la présence de  $\text{Yb}^{2+}$  a été observée dans des différentes phases solides dans des conditions réductrices (Johnson 1977), et plus particulièrement dans des grenats synthétiques (Yang *et al.* 2002), ce qui n'est pas le cas pour Er. Les grenats des roches ultrabasiques riches en graphite de Beni Bousera sont bien représentatifs des conditions naturelles susceptibles de révéler des fractionnements isotopiques dans un environnement très réducteur.

L'erbium et l'ytterbium diffèrent par leur température de condensation nébulaire, respectivement  $T_{\text{cond}}\text{Er} = 1659 \text{ K}$  et  $T_{\text{cond}}\text{Yb} = 1487 \text{ K}$ . Toutes les terres rares sont des éléments très réfractaires, c'est à dire que leurs températures de condensation dans la nébuleuse solaire sont plus élevées que celles des éléments majeurs comme Si ou Mg (Lodders 2003). Cependant, à la différence de leur propriétés géochimiques, les températures de condensation sont très variables au sein des différentes terres rares. Depuis les années 1970, la volatilité respective des terres rares a été étudiée dans le but de comprendre les spectres normalisés irréguliers de terres rares observés dans certaines inclusions réfractaires de chondrites, présentant notamment des anomalies en Ce, Eu et Yb (Tanaka et Masuda 1973). Le premier à formaliser l'hétérogénéité de la volatilité des différentes terres rares est Boynton, en 1975 puis en 1989. Son modèle suppose que la condensation de l'yttrium et des terres rares dans la nébuleuse



solaire est contrôlée par un équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et les solides condensés. La condensation des terres rares est exprimée ainsi :



où M représente chacune des terres rares, seul leur état trivalent dans les phases solides a été considéré. Il démontre que si les terres rares sont fractionnées pendant la condensation et que si ce processus est contrôlé par un équilibre thermodynamique, on devrait s'attendre à des fractionnements importants entre les terres rares dans une large gamme de température et dans un ordre qui ne varie pas régulièrement avec le rayon ionique ce qui n'est pas prédit par les coefficients de distribution solide/liquide conventionnels. Selon ces calculs, l'ytterbium

Element	M/MO	F <sub>MO</sub>	D
Y	7.0 X 10 <sup>-5</sup>	1	7600
La	9.8 X 10 <sup>-8</sup>	1	1
Ce	1.3 X 10 <sup>-7</sup>	1	1.6
Pr	3.7 X 10 <sup>-6</sup>	1	2.6
Nd	4.5 X 10 <sup>-5</sup>	1	0.75
Sm	0.25	0.8	1.3
Eu	1.29	0.34	0.0014
Gd	3.1 X 10 <sup>-5</sup>	1	65
Tb	3.6 X 10 <sup>-5</sup>	1	200
Dy	0.047	0.954	350
Ho	0.025	0.975	380
Er	0.034	0.967	4300
Tm	0.94	0.51	640
Yb	>6.6 X 10 <sup>6</sup>	<1.5 X 10 <sup>-6</sup>	0.54
Lu	2.2 X 10 <sup>-4</sup>	1.0	32000

FIGURE 1.4 – *Abondance relatives des espèce M et MO, fraction du total présent sous la forme MO et coefficient de distribution solide/gaz par rapport à La des terres rares dans la nébuleuse solaire à 1650°K et 10<sup>-3</sup>atm. Boynton (1975).*

est majoritairement présent sous forme élémentaire dans la nébuleuse solaire contrairement aux autres terres rares qui sont majoritairement présentes sous forme d'oxydes (Fig.1.4). L'euporium et l'ytterbium sont particulièrement volatils en comparaison avec les terres rares qui les entourent comme le montre la Fig.1.5. Les propriétés cosmochimiques des terres rares dépendent de leur état dans la phase gazeuse où elles sont présentes sous forme d'oxydes, de dioxydes ou d'espèce monoatomique avec des états de valence de II, IV et 0 respectivement. Par contre, dans le solide, la charge de l'atome est 3+. En passant de l'état gazeux à solide, les terres rares changent de configuration électronique contrairement aux processus géochimiques au cours desquels elles gardent la même configuration électronique, qu'elles soient en phase

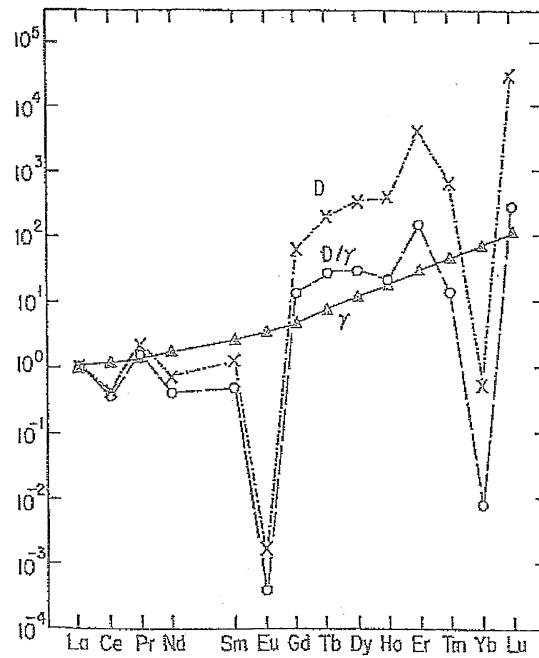
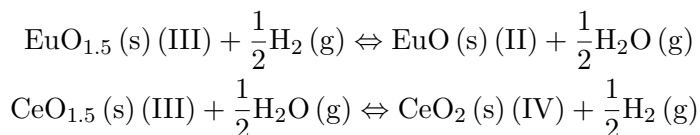


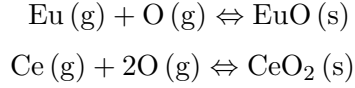
FIGURE 1.5 – Les coefficient de distribution solide/gaz,  $D$ , des terres rares sont relativement dépendants de la volatilité. Ils donnent la proportion de terres rares dans le solide et le gaz par rapport à La, dans un minéral hypothétique qui n'a pas de préférence de taille entre les terres rares. Les coefficients d'activité relatifs,  $\gamma$ , sont ceux attendus dans l'hibonite,  $CaAl_{12}O_{19}$ , hôte des terres rares pendant la condensation à haute température de la nébuleuse solaire. Boynton (1989).

liquide ou solide. Ce sont donc les différences de stabilité des états électroniques des différentes terres rares dans la phase gazeuse qui sont à l'origine de la variabilité de leurs volatilités et à l'état gazeux, Eu et Yb ont des configurations électroniques plus stables que les autres terres rares (Boynton 1989). La valence des terres rares dans le solide condensé doit également être pris en compte, notamment pour Eu et Ce dont on sait que les propriétés géochimiques peuvent être affectées par la présence de Eu(II) et Ce(IV). Dans les conditions de la nébuleuse solaire, Eu et Ce forment respectivement des oxydes et dioxydes gazeux stables, le rapport des activités de Ce et Eu condensés dans leurs différents états de valence peut être calculé à partir des équations suivantes :



A 1650°K et à  $10^{-3}$ atm dans la nébuleuse solaire, Boynton (1975) obtient  $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}=0.45$  et  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}=0.040$ . Avec la diminution de la température, les terres rares deviennent plus oxydées ; à 1350°K,  $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}=0.11$  et  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}=0.12$ . Ces proportions non

négligeables ont amené Davis et Grossman (1979) à considérer également la condensation de EuO et de CeO<sub>2</sub> qui peut être exprimée par les équilibres suivants :



Ainsi, s'ajoutant à la condensation de l'espèce trivalente M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), EuO et de CeO<sub>2</sub> peuvent également se condenser. Ceci entraîne une augmentation de la volatilité des ces deux éléments par rapport au modèle de calculs de condensation trivalente de Boynton. Ce dernier doit donc être considéré comme une limite inférieure dans ces deux cas (Boynton 1975, Davis et Grossman 1979). Tanaka et Masuda (1973) ont suggéré que la volatilité de Yb était également due à la présence de sa forme divalente dans le solide condensé. Toutefois, à 1350°K, le rapport des activités pour Yb est Yb(II)/Yb(III)  $\approx 10^{-6}$ , il est donc improbable que Yb(II) condense avec une ampleur significative même dans un environnement aussi réducteur que la nébuleuse solaire (Boynton 1975).

Les spectres de terres rares des CAIs ne sont pas lisses et reflètent plusieurs étapes de fractionnement à haute température et un contrôle par diverses variables (fugacité de l'oxygène, température, volatilité). Le modèle de calcul de condensation de Boynton peut prédire de façon semi-quantitative l'ensemble des spectres mais certaines anomalies observées ne peuvent être expliquées que si un condensât initial, avec un spectre enrichi en ultra-réfractaires, a été soustrait au système avant la condensation du gaz restant à plus basse température (Boynton 1975; 1989, Davis et Grossman 1979). D'autres études ont montré que dans certaines inclusions, aucune corrélation n'existait entre la composition chimique ou isotopique en éléments majeurs de l'inclusion avec les spectres de terres rares, ce qui indique que ces inclusions ne sont pas des résidus d'évaporation et que les fractionnements des terres rares (éléments traces) ont eu lieu pendant la condensation elle-même, avant la condensation des éléments majeurs (Mg, Si et même Ti). Ces fractionnements sont ainsi directement dépendants de la volatilité respective des terres rares elles mêmes (Mac Pherson et Davis 1994, Simon *et al.* 1996, Hiya-gon *et al.* 2011).

Dans ce travail, nous avons développé une méthode pour analyse isotopique de l'erbium et de l'ytterbium avec comme objectifs (1) de déterminer la variabilité isotopique de ces éléments dans les processus pétrologiques terrestres, et (2) de comparer leurs compositions isotopiques dans les chondrites, la Terre et la Lune afin de déterminer le rôle potentiel de la condensation à haute température à partir de vapeurs consécutive à l'impact géant qui a formé la Lune.

## 1.2 L'origine des fractionnements isotopiques

Les variations isotopiques des éléments observées dans les objets planétaires peuvent être liées à des processus d'une part non dépendants de la masse des isotopes et d'autre part par des processus dépendants de leurs masses.

Les fractionnements isotopiques dépendants de la masse interviennent lorsque plusieurs espèces d'un même élément sont en présence. Les différents isotopes d'un élément ont des propriétés chimiques et physiques qui diffèrent légèrement à cause de la différence de leurs masses. La stabilité d'un système n'est atteinte que lorsque son énergie interne est au minimum. L'énergie interne d'un système est définie par la somme des énergies des molécules ou atomes qui le constituent. L'énergie totale est la somme des énergies de translation et, pour les molécules polyatomiques et les phases condensées, des énergies associées aux rotations et vibrations internes à la molécule.

1. L'énergie de translation est la somme de l'énergie hydrodynamique (énergie de translation globale du système) et de l'énergie thermique qui mesure l'agitation (interne) des atomes par rapport au centre de masse du système. On négligera l'énergie hydrodynamique, et l'on peut démontrer que les degrés de liberté associés à l'agitation thermique ne produisent pas de fractionnement isotopique.
2. Pour les espèces polyatomiques, l'énergie cinétique de rotation n'a pas d'effet de point zéro et ne produit donc pas de fractionnement isotopique.
3. Pour les espèces polyatomiques, le fractionnement isotopique est lié à l'existence d'une énergie de point zéro de la composante vibrationnelle de l'énergie. L'énergie totale de vibration est la somme des énergies de tous les degrés de liberté de la molécule. Dans le cas d'une phase condensée, les vibrations à prendre en compte sont celles de l'ensemble du réseau. Bigeleisen et Mayer (1947) et Urey (1947) ont démontré que le fractionnement isotopique varie en fonction de l'inverse du carré de la température absolue, et de la différence des inverses des masses isotopiques en jeu.
4. A haute température, il faut également considérer les différents niveaux d'énergie électronique des orbitales moléculaires ainsi que, dans le cas des métaux, les transitions électroniques de la bande d'énergie de valence à la bande d'énergie de conduction. Le passage d'un niveau électronique à un autre est susceptible de produire un fractionnement isotopique.

On fait également la distinction entre des fractionnements à l'équilibre qui correspondent au minimum de l'énergie globale d'un système, et aux fractionnements cinétiques qui représentent des effets transitoires. Ces effets cinétiques se retrouvent dans les contextes réactionnels tels que les changements de phase et la diffusion.

Les phénomènes de distillation (Rayleigh) sont des phénomènes cumulatifs liés à une taille

finie du réservoir des réactifs. Ils se traduisent en général par une amplification des phénomènes de fractionnement instantanés.

On se réfère globalement à l'ensemble de ces phénomènes pour définir les fractionnements dépendants de la masse.

Les fractionnements isotopiques non dépendants de la masse peuvent avoir plusieurs origines.

1. Les variations de compositions isotopiques d'un isotope radiogénique fils traduisent la désintégration radioactive d'un nucléide radioactif père. La vitesse de désintégration d'un isotope père, exprimée par sa demi-vie, est identique dans tout le Système Solaire. La radioactivité des nucléides est ainsi utilisée comme chronomètre pour dater les processus qui ont affecté les objets.
2. Dans l'Univers primordial, les éléments lourds sont formés à partir des éléments légers par nucléosynthèse. Les nucléides ne sont pas produits en abondance identique dans différents environnements stellaires (notamment étoile AGB et supernovæ). On définit comme anomalie isotopique les variations isotopiques par rapport à la composition solaire, une fois déduit la contribution des désintégrations radioactives et des fractionnements dépendants de la masse. Ces anomalies résultent d'une homogénéisation incomplète de plusieurs sources de compositions isotopiques différentes et préserve dans les objets planétaires la signature isotopique des différents composants nucléosynthétiques de la nébuleuse Solaire.
3. L'interaction du rayonnement cosmique galactique avec la matière provoque des réactions nucléaires au cours desquelles un noyau atomique cible est frappé par une particule incidente énergétique (noyau atomique, neutron, protons, particules alpha). Les phénomènes de spallation (décomposition du noyau et éjection de particule légère), et d'addition neutronique produisent après la réaction un noyau atomique de masse différente de celle du noyau atomique initial.

Toutes ces réactions nucléaires changent la proportion relative de l'isotope impliqué et ainsi la composition isotopique de l'élément de façon indépendante de la masse.

### 1.3 La choix des objets étudiés

La nature des objets étudiés dans ce travail sera ici décrites succinctement. Les références bibliographiques des échantillons analysés sont en Annexe A de ce manuscrit.

#### 1.3.1 Les échantillons terrestres

Afin d'étudier la variabilité isotopique de l'erbium et de l'ytterbium dans les processus pétrologiques terrestres, nous avons analysés des échantillons de natures différentes.

La fusion d'une partie des roches du manteau ou de la croûte est à l'origine des magmas. Moins denses que les roches qui les entourent, les magmas remontent à la surface de la Terre par des fractures dans le manteau et la croûte. Au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de la surface, ils se refroidissent ce qui entraîne leur cristallisation. Les minéraux qui vont cristalliser ne vont pas tous se former en même temps, dans les mêmes conditions de pressions et de température. Pour un magma de composition donnée, on peut obtenir plusieurs types de roches, ceci dépend de la vitesse avec laquelle le magma remonte, des étapes de son refroidissement, par exemple par l'intermédiaire d'une ou plusieurs chambres magmatiques et de la composition des roches qu'il traverse. Les basaltes sont des roches cristallisées à partir de magmas mantelliques. On distingue les basaltes émis de points chauds (OIB pour Ocean Island Basalts) qui échantillonnent le manteau profond, les basaltes de ride média-océanique (MORB) qui sont issus de la fusion partielle de la partie supérieure du manteau ou encore des basaltes d'arc insulaire ou continental issus de la fusion du manteau supérieur au niveau d'une zone de subduction (Pomerol *et al.* 2000, Best et Christiansen 2001, Hofmann 2003). Dans ce travail, nous avons analysé un basalte de ride média-océanique RL-DR30, et deux basaltes de points chauds provenant d'Hawaii (BHVO-2) et de l'île de la réunion (Piton de la Fournaise).

Notre échantillonnage terrestre comprend également une kimberlite. Il s'agit d'une roche originaire du manteau, ultramafique (moins de 45 % en masse de silice), riche en composants volatils comme  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , et en éléments incompatibles (notamment les terres rares). Elle est formée à des profondeurs supérieures à 150 km par un faible taux de fusion partielle. Les kimberlites peuvent transporter des diamants depuis le manteau jusqu'à la surface, du fait de la vitesse élevée de la remontée du magma (Best et Christiansen 2001, Pearson et Canil 2003).

Enfin, les grenats sont particulièrement important dans le cadre de ce travail dans la mesure où ce sont des minéraux qui peuvent être enrichis en terres rares (préférentiellement les terres rares lourdes, très compatibles avec le grenat) par rapport à la majorité des autres minéraux. Ils sont caractéristiques des roches métamorphiques car formés dans des conditions de pression et de température élevées par recombinaison d'éléments chimiques présents (Pomerol *et al.* 2000, Best et Christiansen 2001, Bodinier et Godard 2003). Nous avons analysé les grenats de diverses origines : des grenats de roches ultrabasiques mantelliques (Tabit *et al.* 1997) de Beni Bousera au Maroc, du massif Dora Maira dans les Alpes italiennes, une zone subduction de croûte continentale (Hermann 2002), et un grenat provenant de la plus ancienne séquence de cristallisation de croûte océanique connue sur Terre, Isua au Groenland (Blichert-Toft et Frei 2001).

### 1.3.2 Les météorites

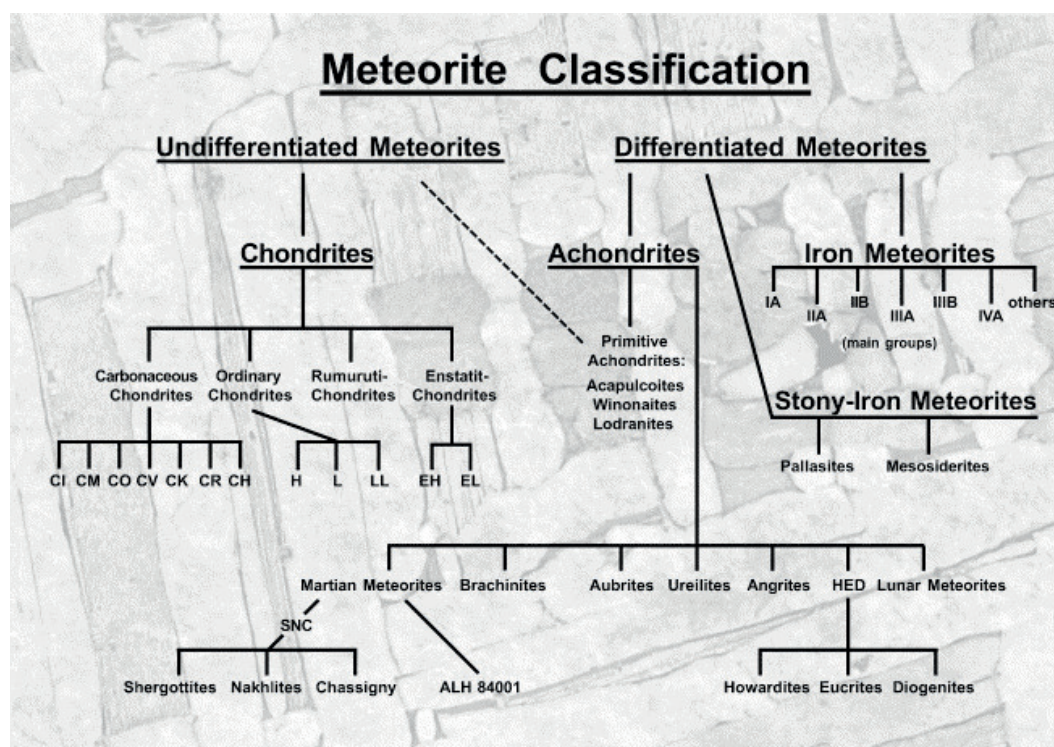
Les météorites sont des objets provenant de l'espace qui ont été expulsés de leur corps parent et qui heurtent la surface de la Terre après avoir traversé l'atmosphère. Elles sont nommées en fonction du lieu où elles ont été découvertes. Ce sont toutes des fragments de corps du Système Solaire. Une petite fraction d'entre elles nous parviennent de la Lune ou de la planète Mars, mais la plupart d'entre-elles proviennent des astéroïdes qui sont les débris d'une planète qui n'a jamais pu s'accréter. Elles se répartissent en deux grandes catégories : les chondrites et les météorites différenciés qui représentent différentes couches d'un objet différencié. Parmi ces dernières, on différencie les météorites de fer, qui sont les fragments de noyau, les achondrites, qui sont des fragments de croûte et les pallasites qui représentent la base du manteau de l'objet, à la limite avec le noyau. Les mésosidérites sont également des météorites différenciées formées par mélange à la suite de l'impact d'un morceau du noyau métallique d'un objet sur la croûte d'un objet (Fig. 1.6).

Les chondrites doivent leur nom aux particules sphériques qui les constituent. Ces chondres proviennent directement de la fusion des poussières qui constituaient la nébuleuse solaire suivie d'un refroidissement rapide. Les chondrites sont ainsi considérées comme les plus anciennes roches du Système Solaire. On les répartit en trois grandes classes en fonction de leur composition chimique : les chondrites ordinaires (les plus courantes), les chondrites carbonées et les chondrites à enstatite (très réduites). Les chondrites carbonées sont considérées comme les plus primitives, en particulier parce qu'elles ont une composition chimique élémentaire très proche de celle du Soleil et que ce sont les plus anciennes.

Les météorites ont été classées en fonction de leur composition chimique et de leur texture. Les classifications sont basées sur la composition isotopique de l'oxygène, la composition chimique élémentaire, le degré d'oxydation (proportion de fer métal par rapport au fer silicaté), la minéralogie et la pétrographie. Les travaux de Krot *et al.* (2003) en font la synthèse.

Dans ce travail, nous avons analysé des chondrites carbonées de différentes classes (Wasson et Kallemeyn 1988) :

- trois chondrites de type CV dont une des caractéristiques est la présence de nombreuses et larges inclusions réfractaires (CAIs). Ces CAIs sont constituées de minéraux riches en aluminium, calcium et titane, éléments chimiques qui sont les premiers à se condenser à partir d'un gaz de composition solaire. Les CAIs sont probablement les premiers condensats du Système Solaire en formation (Grossman *et al.* 2000).
- la météorite Murchison de type CM riche en matière organique et plus particulièrement en acides aminés (Kvenvolden *et al.* 1970).
- une chondrite de type CK dans lesquelles on trouve de gros chondres et plus d'oxygène que dans tous les autres types de chondrites.
- une de type CO, présentant des similitudes avec le groupe CV mais dont le nombre et la tailles des CAIs sont plus petits.

FIGURE 1.6 – *Classification des météorites. Bischoff (2001).*

D'autre part, les quatre chondrites ordinaires analysées dans ce travail comptent deux chondrites riches en fer, de type H (entre 12 et 21% de fer) et deux autres pauvres en métal, de type L (7 à 12 % de fer). Les deux chondrites à enstatite analysées ici sont de type EH (riches en fer) (Mason 1966).

Les météorites différenciées que nous avons étudiées sont toutes trois des eucrites. Ce sont des achondrites riches en calcium (plus de 5%) et de nature basaltique par leur texture et leur composition chimique (Michel-Levy *et al.* 1987).

### 1.3.3 Les échantillons lunaires

La surface de la Lune présente deux aspects, avec certaines régions plus brillantes que d'autres. Les régions claires sont appelées les hautes terres (terrae, highlands) et couvrent environ 85% de la surface lunaire tandis que les régions sombres sont dénommées mers (mare). La différence d'aspect entre ces deux régions est essentiellement due à leurs différentes compositions chimiques. Les hautes terres constituent une croûte anorthositique (plagioclases riches en calcium), de silicates légers riches en aluminium et en calcium alors que les mers lunaires ont des compositions basaltiques, de silicates riches en fer et en magnésium. Les hautes terres sont criblées de cratères dus à des impacts de météorites, alors que les mers, plus jeunes, présentent moins d'impacts. Ces dernières ont été formées par des éruptions volcaniques et





FIGURE 1.7 – Sites d'alunissage des missions Apollo (Lunar and Planetary Institute).

témoignent de l'activité magmatique passée de la Lune (Warren 2003). Bien qu'encore discutée (Boyet et Carlson 2007, Borg *et al.* 2011), l'hypothèse de la formation d'un océan de magma suivie d'une cristallisation du manteau lunaire permet d'expliquer, les différences de compositions chimiques et minéralogiques des mers et des hautes terres ainsi que l'existence de matériaux riches en éléments incompatibles (KREEP) trouvés dans les régions des mers lunaires (Wood *et al.* 1970, Warren 1985). L'ensemble de la surface lunaire est couverte d'une couche de poussière de quelques centimètres d'épaisseur appelé régolithe. On pense qu'il est formé des débris produits par les milliers d'impacts. Ces impacts sont à l'origine de la formation des brèches, roche plus ou moins fondues constituées de débris (Housen *et al.* 1979) et du processus de mélange et de brassage (gardening) du sol lunaire (Hartmann 1973).

Les échantillons lunaires dont nous disposons pour ce travail proviennent de toutes les missions Apollo à l'exception de la première Apollo 11. Les missions Apollo 14, 15 et 17 ont permis d'échantillonner à la fois les régions des mers et des hautes terres. La mission Apollo 16 s'est posée dans une région de hautes terres loin de toute mer, et Apollo 12 en pleine mer "Oceanus Procellarum".

## Chapitre 2

# Protocoles analytiques

Mon Dieu ! C'est horrible... Et si j'avais fait une erreur dans mes calculs !...  
Ce serait épouvantable !... Mais non, ce n'est pas possible... Et pourtant...

---

*Objectif Lune*  
PR TOURNESOL

L'OBJECTIF de ce travail est de mesurer les rapports isotopiques de l'erbium et de l'ytterbium dans différents matériaux planétaires afin d'étudier les fractionnements à haute température.

Quelque soit l'élément dont on veut connaître la composition isotopique dans un échantillon, il est indispensable, après la mise en solution de l'échantillon, de séparer totalement l'élément d'intérêt de la matrice avant d'effectuer les mesures par spectrométrie de masse.

Il est important que la solution analysée soit la plus pure possible afin de permettre une ionisation optimale de l'élément d'intérêt et de limiter, voire d'éviter, les effets de matrice et les interférences liées à la présence d'autres éléments dans la solution. Les méthodes de chromatographie d'échange d'ions sur colonne sont des méthodes préparatives qui permettent de réaliser la séparation et la purification de l'élément d'intérêt. Les ions présents en solution après la dissolution de l'échantillon sont entraînés par une phase mobile liquide, le long d'une phase stationnaire constituée d'une résine échangeuse d'ions. Ils sont séparés en fonction de leur affinité différente à l'égard des deux phases.

L'étude des isotopes stables d'un élément nécessite d'autre part d'analyser par spectrométrie de masse 100% de l'élément d'intérêt. La mesure ainsi obtenue reflète bien les fractionnements naturels de l'élément et non pas des possibles fractionnements provoqués par le traitement chimique.

La méthode décrite ci-après a tout d'abord été mise au point sur des solutions standards de terres rares, puis vérifiée sur un échantillon simulé de composition chondritique et enfin appliquée aux échantillons analysés dans ce travail.

Au vue des résultats obtenus, nous avons également mesuré la composition isotopique du

gadolinium dans les échantillons lunaires. Ces analyses ont les mêmes contraintes que celles de Er et Yb et terme de purification et de rendement.

## 2.1 Préparations chimiques et analyses élémentaires

### 2.1.1 Le matériel et les réactifs

Bien que les terres rares soient peu abondantes dans la nature, un certain nombre de précautions sont à prendre afin d'éviter tout risque de contamination. Tout le matériel utilisé pour la préparation chimique (embouts de pipette, colonnes, tubes à centrifuger, pots et tubes pour l'analyse spectroscopique...) est préalablement immergé dans des bains contenant de l'acide chlorhydrique (HCl) à 20% pendant au minimum 48h, puis rincé à l'eau distillée. Les béchers Savilex en Téflon, utilisés pour la dissolution des échantillons ou pour la récupération des différentes fractions tout au long de la procédure de purification, sont préalablement lavés à chaud ( $T \geq 160^\circ\text{C}$ ) au moins 48h dans des bains d'acide successifs : un premier bain d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) technique à 50% puis un bain d'HCl distillé à 50%. Les béchers servant à la dissolution des échantillons subissent ensuite entièrement le protocole d'attaque acide dans les mêmes conditions de température et de pression que celles appliquées aux échantillons. Les autres sont lavés juste avant utilisation sur plaque chauffante en  $\text{HNO}_3$  distillée à 50%.

Tous les acides utilisés dans la méthode décrite ici sont distillés au laboratoire à partir d'acides de qualité technique afin d'obtenir des blancs d'acide de l'ordre du ppb, qualité nécessaire à l'analyse d'éléments traces.

### 2.1.2 La préparation et la dissolution des échantillons

Tous les échantillons ont été broyés dans un mortier en agate, avec lequel les risques de contamination sont très faibles, et réduit à l'état de poudre fine afin de faciliter leur mise en solution. Toutes les chondrites, sans leur croûte de fusion, ainsi que les grenats provenant de Dora-Maira et d'Isua ont dû être préalablement grossièrement broyés à l'aide d'un mortier à percussion métallique. Les faibles concentrations de terres rares dans l'acier et la quantité importante d'échantillon broyée (quelques grammes) rendent le risque de pollution par l'acier du mortier négligeable.

Entre chaque échantillon, les mortiers ont été plusieurs fois nettoyés à l'eau et à l'alcool, une faible quantité a été broyée puis jetée avant de broyer le prélèvement destiné à l'analyse afin de "conditionner" les mortiers et de s'affranchir ainsi des problèmes de contaminations croisées.

La taille de la prise d'essai a été déterminée en fonction des concentrations attendues en terres rares (voir la littérature dans le chapitre description des échantillons) et de la disponibilité des échantillons. Ainsi, une prise d'essai comprise entre 0.75 et 1 g de chaque

chondrites a été dissoute, entre 100 et 130 mg d'achondrites, entre 150 et 600 mg pour les échantillons terrestres et environ 250 mg pour chacun des échantillons lunaires.

Les techniques de dissolution d'échantillon pour l'analyse isotopique des terres rares ont déjà été comparées (Blichert-Toft *et al.* 2004, Mahlen *et al.* 2008). Ces travaux préconisent l'utilisation de bombe Paar pour s'assurer d'une complète dissolution, notamment des phases réfractaires. Cependant, ces études impliquent l'utilisation d'un skipe qui doit s'équilibrer avec l'échantillon pendant la dissolution et qui constitue une étape sensible de ces protocoles. Nous avons préféré une méthode d'attaque en pression dans un système de double enceinte qui a déjà été éprouvée pour l'étude de la composition isotopique du néodyme (Boyet *et al.* 2003). Cette technique est plus rapide et plus efficace que la dissolution sur plaque chauffante, ainsi, 16 prises d'essai de 200 mg par bécher sont attaquées simultanément à 130°C (160°C pour les chondrites) pendant 48h dans un mélange d'acides concentrés distillés composé de 3mL d'acide fluorhydrique (HF) et 1mL d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Après une évaporation totale, le résidu est repris dans environ 6 mL d'acide chlorhydrique (HCl) 6N et quelques gouttes d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>), ceci afin d'assurer la complète dissolution des fluorures formés pendant l'attaque. Plusieurs traitements (reprise et évaporation) sont ensuite effectués à l'HCl 6N pour éliminer les perchlorates de la solution. Les résidus sont finalement repris dans environ 10 mL d'HCl 6N puis dilués dans un volume d'eau distillée déterminé pour chaque échantillon en fonction de la prise d'essai et de la concentration de l'échantillon en fer, (1L pour les chondrites et 250mL pour les autres échantillons).

### 2.1.3 La purification chimique de l'erbium et de l'ytterbium

Les terres rares sont séparées des éléments majeurs de la matrice en utilisant le fer naturellement présent dans chacun des échantillons.

#### Entrainement des terres rares

Les terres rares sont entraînées par coprécipitation sur les hydroxydes de fer formés en ajoutant de l'ammoniaque 25 % suprapur. Cette méthode pour isoler les terres rares est connue depuis les travaux de Goldberg *et al.* (1963). Le pH doit être maintenu à 6 pour éviter ou du moins limiter la formation des hydroxydes des éléments majeurs notamment le magnésium et le calcium. Les hydroxydes sont formés dans des bouteilles en pyrex plutôt qu'en polypropylène afin de limiter l'adsorption des terres rares sur les parois, d'autant plus problématique que le milieu n'est pas acide. Après agitation, 48h sont nécessaires à la décantation du précipité qui est ensuite séparé du surnageant par centrifugation à 5000 tour/min pendant 10 min. Le précipité est ensuite lavé à l'eau distillée et centrifugé à deux reprises, ceci afin d'éliminer les traces d'ammoniaque qui perturberaient les purifications ultérieures par chromatographie d'échange d'ions.

Après dissolution des hydroxydes en HCl 6N, le fer est isolé en utilisant une résine

**Séparation du Fer**  
**Colonne Biorad en polypropylène contenant 20 mL de résine AG1X8 (100-200 mesh)**

	Eluant	Volume (mL)	
<b>Lavage</b>	H <sub>2</sub> O	40	
	HNO <sub>3</sub> 0,5N	40	
	H <sub>2</sub> O	40	
	HNO <sub>3</sub> 0,5N	40	
	H <sub>2</sub> O	40	
	HCl 6N	40	
	H <sub>2</sub> O	40	
	HCl 6N	40	
	H <sub>2</sub> O	40	
<b>Conditionnement</b>	HCl 6N	60	
<b>Chargement</b>	HCl 6N	10	Elution des terres rares avec des éléments de la matrice
<b>Collecte des terres rares</b>	HCl 6N	60	Conservation de la fraction pour purification des terres rares
<b>Elution du fer</b>	HCl 0,4N	80	Récupération pour 2 <sup>ème</sup> précipitation

TABLE 2.1 – *Protocole de séparation du fer.*

anionique AG1X8 100-200 mesh sous forme chlorure. Il est fixé sur la résine et les autres éléments, dont les terres rares, sont élués en HCl 6N. Le fer est collecté en HCl 0,4N et

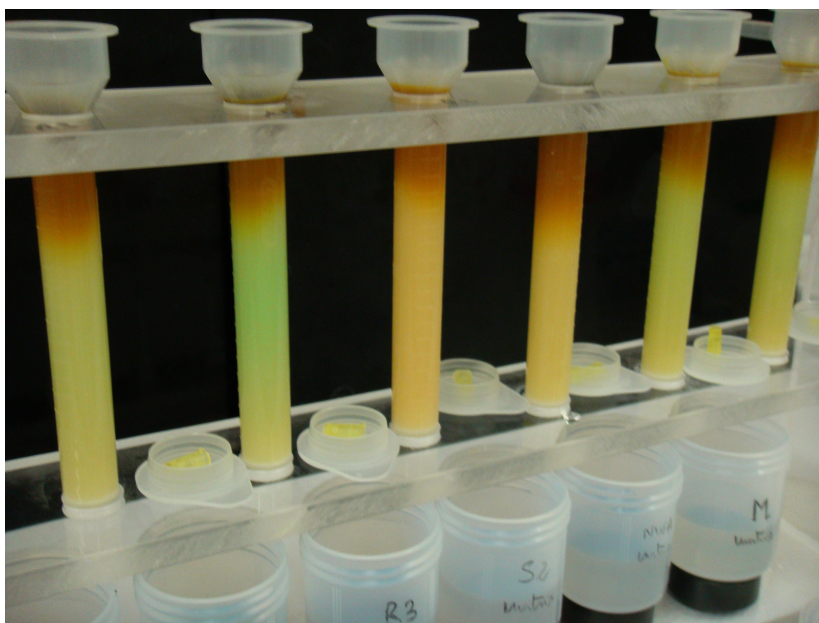


FIGURE 2.1 – *Colonnes de résine anionique de 20 mL. Le fer de couleur rouille est fixé sur la résine en HCl 6N tandis que les autres éléments sont élués. La présence de Chrome donne cette couleur verte à la résine.*

à nouveau mélangé au surnageant pour une nouvelle précipitation des hydroxydes. Cette deuxième étape permet d'entraîner les terres rares encore présentes dans le surnageant et de s'assurer ainsi que toutes les terres rares ont été coprécipitées quantitativement. De la même façon que précédemment, le fer est séparé sur colonne de résine anionique préalablement lavée. Les terres rares sont à nouveau collectées, et les fractions en HCl 6N issues des deux séparations successives sont réunies. Le Table 2.1 précise les volumes de résine et d'éluant.

### Purification des terres rares

Les terres rares ne sont pas les seuls éléments entraînés par la précipitation des hydroxydes de fer, de même que d'autres éléments plus ou moins majeurs ont également précipité ou coprécipité. Dans la fraction terres rares, on retrouve des éléments tels que de l'aluminium, du magnésium, du nickel, du titane, du chrome, du cuivre ou du zinc qu'il convient d'éliminer totalement pour faire des mesures de compositions isotopiques. L'utilisation d'une résine cationique AG50-X8 200-400 mesh en milieu chlorhydrique permet d'isoler les terres rares des autres éléments présents. Les résidus secs issus de la séparation du fer sont repris en HCl 2,5N et chargés sur une colonne contenant 2 mL de résine. De précédentes études (Blichert-Toft *et al.* 1997, Salters 1994) ont démontré la nécessité d'ajouter quelques traces de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à l'HCl 2,5N pour complexer le titane et le chrome et assurer ainsi leur élution totale en HCl 2,5N. Aussi, juste avant de charger la colonne, 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont ajoutés à la solution et l'élution des éléments de la matrice se fait avec 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour 15 mL de HCl 2,5N. Cette étape de purification est résumée dans la Table 2.2. La majorité des

**Purification des terres rares**  
Colonne Biorad en polypropylène contenant 2 mL de résine AG50X8 (200-400 mesh)

	Eluant	Volume (mL)	
<b>Lavage</b>	$\text{H}_2\text{O}$	10	
	HCl 6N	10	
	$\text{H}_2\text{O}$	10	
	HCl 6N	10	
	$\text{H}_2\text{O}$	10	
	HCl 6N	10	
	$\text{H}_2\text{O}$	10	
	HCl 2,5N	10	
<b>Conditionnement</b>	HCl 2,5N	10	
<b>Chargement</b>	HCl 2,5N	1	
	+ $\text{H}_2\text{O}_2$	0,06	
<b>Elution de la matrice</b>	HCl 2,5N	60	Elution des éléments de la matrice
	+ $\text{H}_2\text{O}_2$		Poubelle
<b>Collecte des terres rares</b>	HCl 6N	12	Conservation de la fraction pour séparation des terres rares entre elles

TABLE 2.2 – *Protocole de purification des terres rares.*

échantillons lunaires analysés contenant beaucoup de titane, les volumes de résine et d'éluant ont été adaptés pour éviter la saturation de la colonne par la matrice et assurer ainsi une bonne séparation. Les colonnes sont de même diamètre mais contiennent 5 mL de résine, l'élution de la matrice est faite avec 20 mL d' $\text{HCl}$  2,5N+ $\text{H}_2\text{O}_2$  et les terres rares collectées avec 30 mL d' $\text{HCl}$  6N.

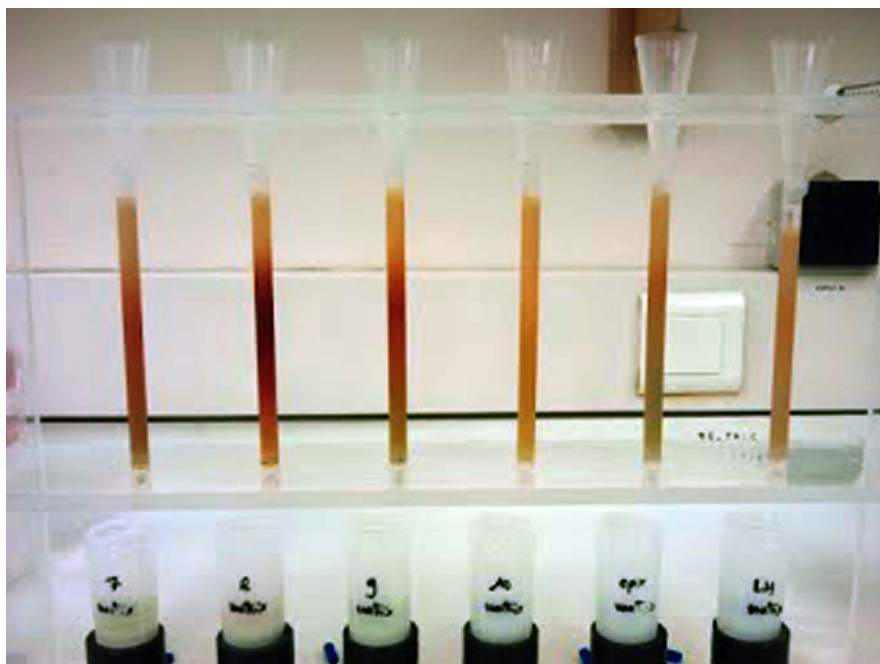


FIGURE 2.2 – Colonnes de résine cationique de 5mL adaptées à la purification des terres rares dans les échantillons lunaires riches en titane. Les complexes formés par le titane et  $\text{H}_2\text{O}_2$  de couleur rouge vif sont très visibles sur cette photographie.

### Séparation des terres rares entre elles

Pour séparer les terres rares les unes des autres, nous avons utilisé une technique d'extraction chromatographie liquide-liquide. L'extractant, l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) est parmi les agents d'extraction les plus sélectifs pour la séparation des terres rares (Cerrai et Testa 1963). Les coefficients de partage des différentes terres rares entre l'HDEHP et une phase mobile minérale augmente quand le rayon ionique diminue. L'extractant est fixé sur des billes de téflon (Altech T-Port F 80 mesh) inertes qui constituent le support de la phase stationnaire. Un bain d'acétone contenant l'HDEHP solubilisé et les billes de téflon est évaporé à température ambiante sous agitation magnétique. La résine ainsi fabriquée est traitée avec des bains successifs d' $\text{HCl}$  dilué. Les billes sur lesquelles l'HDEHP est fixé sédimentent alors que les autres surnagent, ceci permet de faire un tri et de ne conserver que les billes de téflon correctement conditionnées. La résine ainsi fabriquée est placée dans



des colonnes en quartz de 0,7 cm de diamètre. Un bouchon de résine anionique au sommet de la colonne évite la remobilisation du support en téflon très léger à chaque chargement de solution. La séparation des terres rares entre elles est réalisée avec des solutions d'HCl de concentrations croissantes, les terres rares légères sont éluées avant les terres rares lourdes.

Pour être certain de ne pas perdre quelques fractions d'erbium et d'ytterbium au début ou

**Séparation des terres rares entre elles**  
**Colonne en quartz contenant 2,3 mL de résine HDEHP**

	Eluant	Volume (mL)	
<b>Lavage</b>	HCl 6N	30	
	HCl 6N	30	
	HCl 6N	30	
<b>Conditionnement</b>	HCl 1,5N	30	
<b>Chargement</b>	HCl 1,5N	1	
<b>Elution des terres rares légères</b>	HCl 1,5N	7	La → Dy et Ho Conservation de la fraction pour séparation du Gadolinium
<b>Elution des terres rares lourdes + Y</b>	HCl 6N	26	Dy → Lu + Y Conservation de la fraction pour analyse isotopique par MC-ICP-MS

TABLE 2.3 – *Protocole de séparation de l'erbium et de l'ytterbium.*

à la fin du pic d'élution, et garantir ainsi des rendements d'extraction de 100 % pour les deux éléments, nous avons choisi de ne pas purifier ces éléments séparément mais des les réunir dans la même fraction en adaptant la mesure spectroscopique pour mesurer leur composition simultanément. Les terres rares sont ainsi séparées en deux groupes : la fraction des terres rares légères (du lanthane au dysprosium) et celle des terres rares lourdes qui contient avec l'erbium et l'ytterbium également du dysprosium, de l'holmium, du thulium et du lutécium. La calibration des colonnes a été réalisée à partir d'une solution standard multi-élémentaire de terres rares chargée sur six colonnes différentes. La Table 2.4 montre les proportions de chacune des terres rares dans les deux fractions. Dans la séquence d'élution, de la terre rare la plus légère à la plus lourde, la coupe entre les deux fractions se fait au niveau du dysprosium et de l'holmium. Les erreurs sur les proportions d'éléments chargés sur six colonnes différentes sont donc supérieures pour ces deux éléments.

La présence de ces autres terres rares dans la fraction d'intérêt est à prendre en compte pour les mesures spectroscopiques et sera discutée dans la partie spectroscopie. L'yttrium, élément 7 à 10 fois plus concentré que l'erbium et l'ytterbium dans les échantillons, a le même comportement chimique que les terres rares et le même coefficient de partage avec l'HDEHP que l'erbium. Aussi, la totalité de l'yttrium présent dans l'échantillon est également présente dans la fraction d'intérêt.



Proportions (en %) de terres rares présentes dans les deux fractions après séparation sur résine HDEHP

	Pourcentage d'élément présent dans la fraction HCl 1,5N			Pourcentage d'élément présent dans la fraction ErYb		
<b>Ce</b>	100.2	±	2.1	< 0.05	±	0.1
<b>Pr</b>	99.7	±	1.9	< 0.05	±	0.1
<b>Nd</b>	100.3	±	2.3	< 0.05	±	0.1
<b>Sm</b>	99.9	±	2.3	< 0.05	±	0.1
<b>Eu</b>	99.9	±	2.7	< 0.05	±	0.1
<b>Gd</b>	100.5	±	1.9	< 0.05	±	0.1
<b>Tb</b>	98.9	±	2.1	0.5	±	0.5
<b>Dy</b>	71.4	±	6.8	29.4	±	7.1
<b>Ho</b>	16.6	±	6.2	86.1	±	5.4
<b>Er</b>	< 0.1	±	0.1	100.2	±	2.3
<b>Tm</b>	< 0.1	±	0.2	100.7	±	1.5
<b>Yb</b>	< 0.1	±	0.1	100.3	±	2.4
<b>Lu</b>	< 0.05	±	0.05	101.32	±	2.35

TABLE 2.4 – Pourcentages de terres rares présentes dans chacune des fractions issues de la séparation sur HDEHP. Les erreurs ( $2\sigma$ ) sont calculées à partir des résultats obtenus sur six colonnes différentes.

### 2.1.4 La purification chimique du gadolinium

La fraction des terres rares légères contenant 100% du gadolinium est reprise, après évaporation, en HCl 0,5N et chargée sur une résine d'HDEHP commerciale, LN-Spec de la marque Eichrom. De la même manière que pour la séparation précédente, les terres rares sont éluées dans l'ordre, de la plus légère à la plus lourde. Une première calibration des colonnes a été faite à l'aide d'un indicateur coloré, le Noir ériochrome T. Cet indicateur est bleu, il passe au rouge quand il forme des complexes avec les terres rares en milieu basique. Nous avons calibré les colonnes avec des solutions mono-élémentaires de samarium, de gadolinium et de dysprosium.

Les terres rares les plus légères, jusqu'au samarium, sont éluées en HCl 0,5N, le gadolinium en HCl 1,2N, et les plus lourdes, à partir du dysprosium, en HCl 6N. Avant de réaliser cette séparation sur les échantillons, la calibration des colonnes a été vérifiée en mesurant les rendements de purification. Le samarium et le dysprosium, qui ont tous deux des isotopes communs avec le gadolinium, sont totalement séparés de l'élément d'intérêt. Environ 60% d'euprimum et 40% de terbium sont encore présents dans la fraction du gadolinium. Ces deux éléments ne sont pas problématiques pour l'analyse spectroscopique des isotopes du gadolinium dans la mesure où, d'une part, ils ne présentent pas d'interférences isobariques avec le gadolinium, et, d'autre part, ils sont bien moins abondants que celui-ci dans les échantillons analysés. Le Gadolinium est 3 à 5 fois plus abondant que l'euprimum à l'exception du grenat

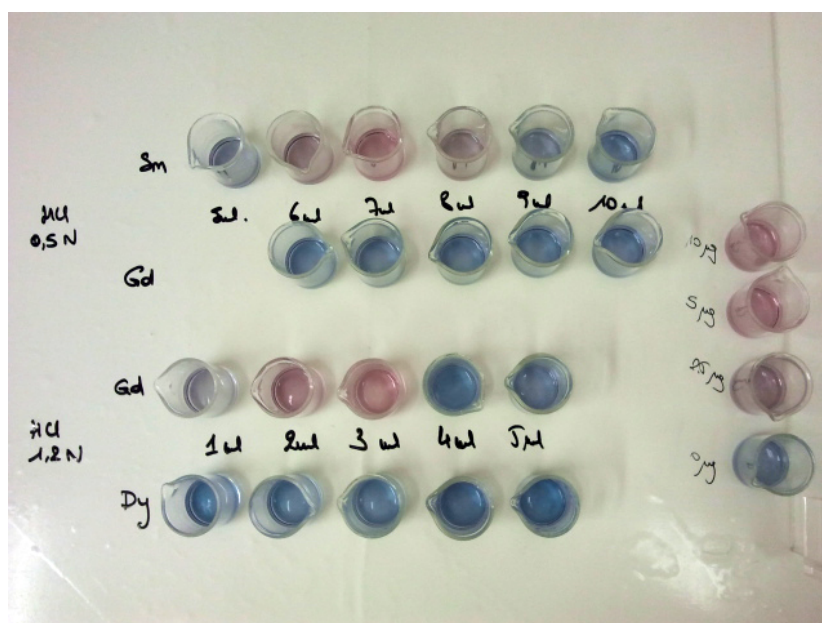


FIGURE 2.3 – Calibration des colonnes LN-Spec pour la séparation du Gadolinium réalisée à partir de solutions mono-élémentaires et de Noir ériochrome T. Plus la concentration en terres rares augmente, plus la solution devient rouge.

du Groenland et de la norite lunaire, pour lesquels les rapports Gd/Eu sont respectivement de 1,35 et 2,41, et, de la même manière, les rapports Gd/Tb vont de 5 à 10 à l'exception des grenats de Beni Bousera pour lesquels le rapport est d'environ 3,5. La Table 2.5 résume les volumes de résine et d'éluant.

Séparation du Gadolinium  
Colonne en quartz contenant 1,8 mL de résine LN Spec

	Eluant	Volume (mL)	
<b>Lavage</b>	HCl 6N	30	
<b>Conditionnement</b>	HCl 0,5N	30	
<b>Chargement</b>	HCl 0,5N	1	
<b>Elution des terres rares légères</b>	HCl 0,5N	10	La → Eu Poubelle
<b>Elution du Gadolinium</b>	HCl 1,2N	5	Gd avec fraction de Eu et Tb Conservation de la fraction pour analyse isotopique par MC-CP-MS
<b>Elution des terres plus lourdes</b>	HCl 6N	6	Tb → Ho Poubelle

TABLE 2.5 – Protocole de séparation du Gadolinium.

### 2.1.5 La mesure des concentrations élémentaires

L'analyse élémentaires des solutions d'échantillons avant et après les étapes de purification chimique permet d'une part de déterminer les concentrations en terres rares initiales et d'autre part de calculer quantitativement le rendement du protocole chimique. De même, une analyse semi-quantitative des fractions d'intérêt permet d'évaluer l'efficacité des étapes de purification et d'effectuer si besoin de nouvelles séparations chimiques. Les mesures de concentrations ont été réalisées par ICP-MS à quadripôle.

#### Analyses quantitatives

La détermination des concentrations de terres rares a été réalisée sur un ICP-MS Agilent 7500cx à cellule de collision. L'introduction d'un gaz inerte, l'hélium, dans la cellule de collision permet d'éliminer significativement les interférences polyatomiques (Tanner *et al.* 2002). Cette méthode est particulièrement utile pour mesurer les concentrations de toutes les terres rares dans la même solution, sans séparation préalable, dans la mesure où les terres rares légères vont former dans le plasma des ions polyatomiques avec l'oxygène ( $\text{LaO}^+$ ,  $\text{NdO}^+$ ,  $\text{SmO}^+$ ,  $\text{GdO}^+$ ...) qui seront mesurés aux mêmes masses que les terres rares lourdes et fausseront l'analyse (Du et Houk 2000). L'optimisation des conditions instrumentales a été effectuée de façon à obtenir un taux d'oxyde, mesuré sur le rapport  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  (rapport des masses non interférées 156/140), de 0,3% en mode collisionnel avec hélium, contre 2 à 3% sans ajout de gaz.

La droite d'étalonnage est réalisée à l'aide d'une solution standard multi-élémentaire contenant toutes les terres rares ainsi que le Scandium et l'Yttrium, les concentrations des étalons sont de 0, 0,5, 0,1, 0,2, 0,5, 1 et 2  $\mu\text{g/L}$ . L'Indium est utilisé comme étalon interne pour corriger à la fois la dérive instrumentale et les éventuels effets de matrice, sa concentration est de 2  $\mu\text{g/L}$  dans les étalons comme dans les solutions échantillons.

Les mesures de concentrations initiales sont réalisées à partir d'aliquotes correspondant à 5 mg d'échantillon dissous, diluées dans 5 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5N. Le prélèvement nécessaire à la mesure du rendement, effectué sur les fractions de terres rares après purification chimique, correspond à environ 0,5 ng d'élément(s) dilué dans 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5N. Des "blancs" (solution d' $\text{HNO}_3$  0,5N avec 2  $\mu\text{g/l}$  d'indium) et des solutions étalons sont régulièrement intercalés entre les échantillons dans la séquence d'analyse afin contrôler et corriger si besoin les valeurs mesurées.

#### Analyse semi-quantitative

L'efficacité du protocole de purification chimique est vérifiée en analysant de façon semi-quantitative les fractions d'intérêt sur un ICP-MS à quadripôle Thermo Scientific X7. Un balayage en masse est réalisé sur les solutions à analyser ainsi que sur un "blanc" et sur une solution multi-élémentaire de concentration connue. Un spectre en masse des signaux est

ainsi obtenu. La comparaison qualitative de l'intensité des pics mesurés pour les différentes solutions permet de vérifier si un élément est présent ou non, et si oui de déterminer l'ordre de grandeur de sa concentration (Fig. 2.4).

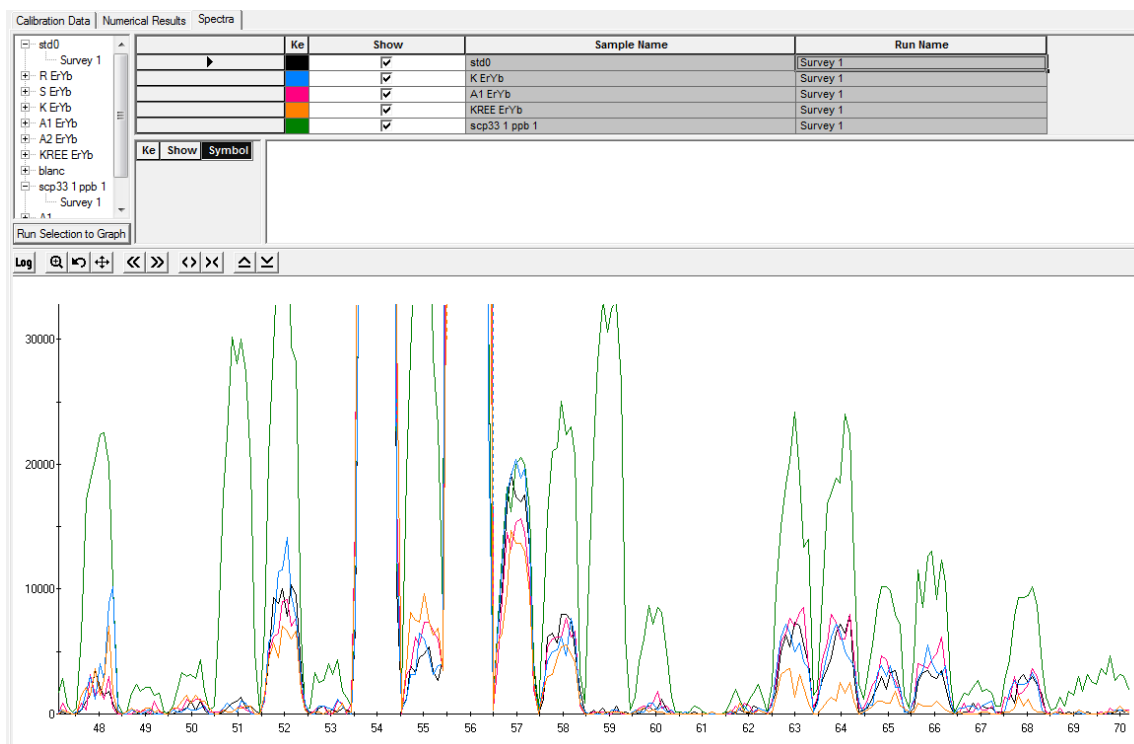


FIGURE 2.4 – Balayage en masse effectué sur les fractions ErYb. Les signaux mesurés des masses 48 à 70 pour les trois échantillons représentés sur ce graphe sont équivalents à celui du blanc ce qui indique que ces fractions ne contiennent pas de titane, de chrome, de fer, de cuivre ni de zinc.

### Validation du protocole chimique

La totalité du protocole chimique a été réalisée sans analyte afin de vérifier qu'aucune pollution en erbium et/ou ytterbium n'était introduite au cours de cette procédure et déterminer ainsi le blanc analytique. Seule l'étape de précipitation des hydroxydes n'a pas pu être simulée sans analyte et dans ce cas, une mesure du blanc de l'ammoniaque suprapur a été faite. Le blanc de toute la procédure depuis la dissolution jusqu'à la séparation par HDEHP est de 0,15 ng pour les deux éléments, ce qui correspond à moins de 1‰ de la quantité d'erbium et d'ytterbium présentes dans les échantillons attaqués.

Le rendement du protocole de purification a été mesuré pour chaque échantillon. La solution d'attaque contenant l'échantillon dissous a été diluée dans un volume d'eau distillée pesé

et une aliquote, également pesée, a été prélevée. De même, la fraction contenant l'erbium et l'ytterbium a été reprise, après évaporation totale, dans un volume d' $\text{HNO}_3$  0,5N pesé et une aliquote a également été prélevée et pesée. La comparaison des quantités d'erbium et d'ytterbium présentes dans ces deux aliquotes a permis de déterminer le rendement du protocole de purification chimique. Les rendements ainsi obtenus sont supérieurs à 95% pour tous les échantillons. L'absence des terres rares légères est systématiquement vérifiée à la fin du protocole de chimie et une nouvelle séparation sur colonne HDEPH est effectuée dans le cas où des terres rares légères (en particulier le gadolinium) sont détectées dans la fraction d'intérêt au-delà de rapports par rapport à l'erbium supérieur à 1/500.

Afin de s'assurer de la validité de la méthode de séparation chimique en présence de matrice, 1g de la chondrite ordinaire Korra Korrabes a été dopé à l'aide des solutions mono-élémentaires d'erbium et d'ytterbium dans des proportions 50 fois supérieures aux quantités d'erbium et d'ytterbium naturellement présentes. Cet échantillon dopé (KREE) a ensuite subi toutes les étapes de préparation et purification chimiques. Les rendements obtenus sont également supérieurs à 95%. La mesure des compositions isotopiques de l'erbium et de l'ytterbium par spectrométrie de masse de cet échantillon dopé permettra de s'assurer qu'aucun fractionnement n'est produit par le protocole chimique.

Toutes les fractions contenant l'erbium et l'ytterbium, purifiées en suivant le protocole qui vient d'être décrit, ont été scanées avant la mesure isotopique afin de s'assurer qu'aucun élément résiduel n'était présent. Une nouvelle séparation sur résine cationique en milieu  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  a été réalisée si un quelconque élément était détecté dans un rapport par rapport à l'erbium supérieur à 1/50.

## 2.2 Analyses isotopiques au spectromètre de masse à multicollection

### 2.2.1 La spectrométrie isotopique par ICP-MS

Le développement ces 20 dernières années des spectromètres de masse à multicollection et à source à plasma inductif (MC-ICP-MS) en fait maintenant un instrument de choix pour la mesure des rapports isotopiques d'éléments en sciences de la terre et de l'environnement. La justesse et la précision des mesures sont équivalentes à celles obtenues par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), qui était jusqu'alors l'instrument de référence pour la mesure de rapports isotopiques. Les MC-ICP-MS présentent l'avantage de pouvoir être utilisés sur une panoplie d'éléments chimiques plus large, à des concentrations très basses, et avec une rapidité supérieure (Blichert-Toft *et al.* 1997, Luais *et al.* 1997, Heumann *et al.* 1998, Vance et Thirlwall 2002, Fouillac *et al.* 2005, Becker 2005, Weis *et al.* 2006). Jakubowski *et al.* (2011) décrivent les concepts fondamentaux et les principes d'utilisation des instruments MC-ICP-MS, ainsi que les caractéristiques et les performances des divers appareils commercialisés.

Les mesures de rapports isotopiques présentées dans ce travail ont toutes été réalisées par MC-ICP-MS, Nu 1700 de Nu Instruments. Il s'agit d'un spectromètre de masse à double focalisation. Le faisceau ionique est accéléré et focalisé en énergie cinétique par un secteur électrostatique (Electrostatic Analyseur, ESA) à l'entrée d'un secteur magnétique qui disperse les ions en fonction de leur rapport masse sur charge.

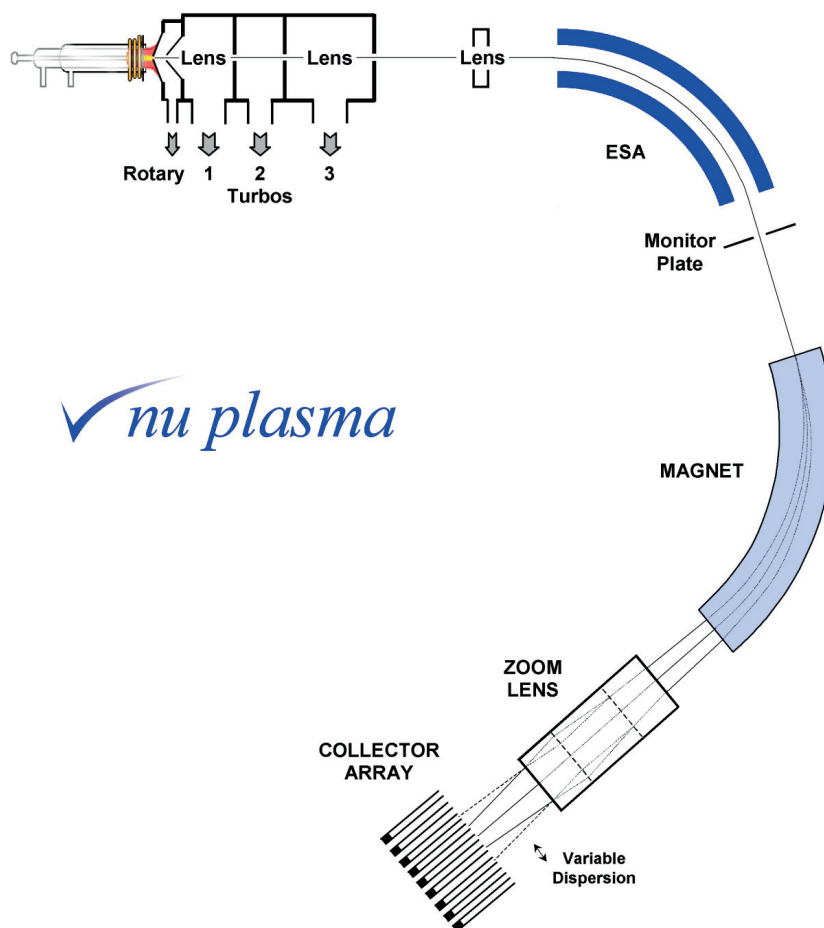


FIGURE 2.5 – Schéma d'un ICP-MS à multicollecion de Nu Instruments.

Les analytes, en solution acide  $\text{HNO}_3$  0,05N, sont injectés dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une torche à plasma. Elle est constituée de tubes concentriques généralement en quartz à travers lesquels circulent un courant de gaz auxiliaire qui forme le plasma, un gaz de refroidissement qui protège la torche et dirige le flux plasmagène et un gaz de nébulisation qui transporte l'échantillon sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes formé en amont par un nébuliseur jusqu'au plasma (Fig. 2.6). L'argon plasmagène est ainsi guidé au travers d'une bobine d'induction qui fournit l'énergie nécessaire à l'excitation et à l'ionisation de l'argon grâce à un courant de radio-fréquence d'une puissance d'environ 1200 W qui lui est appliquée. La très haute température du plasma d'argon (6000 à 8000 K) est suffisante pour vaporiser,

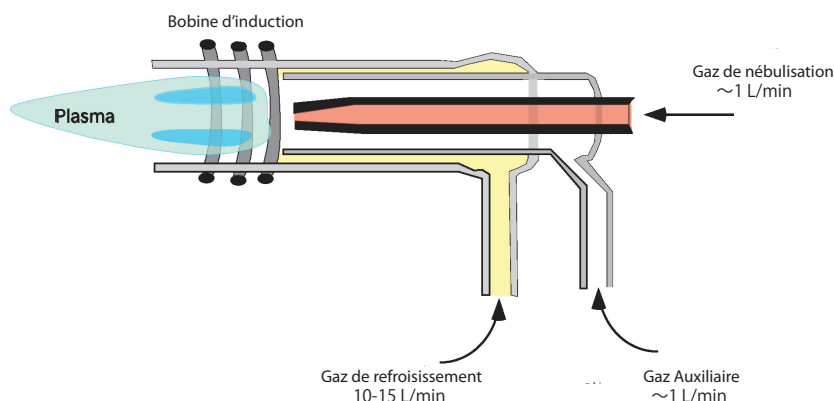


FIGURE 2.6 – Schéma d'une torche à plasma. (Albarède et Beard 2004)

dissocier, atomiser et ioniser la plupart des éléments (la moitié des éléments de la classification périodique est ionisée à plus de 90%). Les ions ainsi formés à haute température et à pression

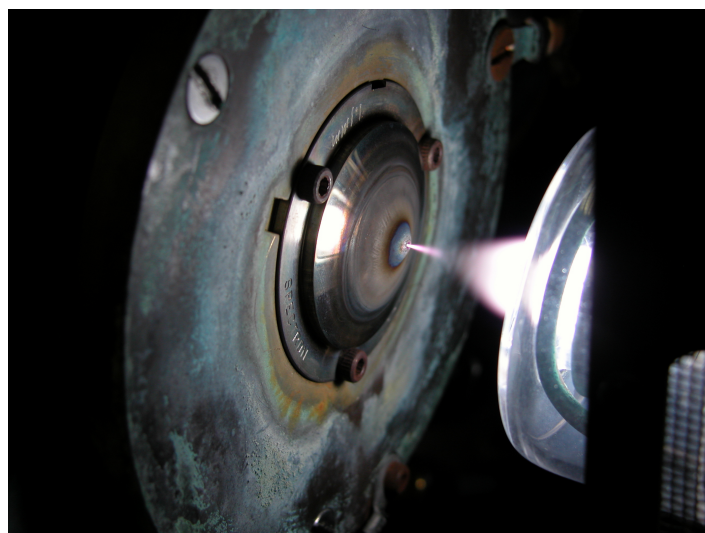


FIGURE 2.7 – Cône échantillonneur photographié dans des conditions de basse énergie qui permettent de visualiser l'aspiration du plasma dans l'orifice du cône. Philippe Telouk

atmosphérique sont entraînés vers l'analyseur en masse où le vide doit être suffisant pour que les ions puissent se déplacer et atteindre le détecteur sans collision avec des atomes et molécules du gaz résiduel. Ainsi, l'interface entre la torche à plasma et l'analyseur comprend 2 cônes (échantillonneur et excréteur) qui échantillonnent le plasma et accélèrent les ions, une série de pompes (pompe rotary et pompes turbomoléculaires) permettant d'atteindre progressivement le vide requis dans l'analyseur maintenu par des pompes ioniques (environ  $10^{-10}$  mbars), ainsi qu'un jeu de lentilles électrostatiques pour focaliser le faisceau d'ions à l'entrée de l'analyseur. Les cônes échantillonneur et excréteur en nickel sont à une tension

de 6000 V sur le Nu 1700 ce qui permet d'accélérer les ions. Entre les deux cônes la pompe rotary permet déjà d'atteindre une pression d'environ  $8 \cdot 10^{-1}$  mbars. Une lentille d'extraction est située après le cône excréteur pour guider le faisceau d'ions vers le tube de vol. La pression est de l'ordre  $4 \cdot 10^{-4}$  mbars à l'entrée du secteur électrostatique.

L'ESA permet alors de sélectionner les ions qui ont la même énergie cinétique, et de les focaliser à l'entrée du champ magnétique. Ils sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse sur charge, chacun des isotopes ayant une trajectoire propre qui dépend de sa masse. Les ions ainsi séparés sont collectés dans des cages de Faraday qui convertissent la charge des ions en signal électrique amplifié ce qui permet de mesurer leurs abondances relatives. La particularité des MC-ICP-MS de Nu Instruments est qu'ils disposent de collecteurs fixes et d'un système de "zoom lens" qui permet de focaliser les isotopes d'intérêt dans les cages de Faraday à la sortie du secteur magnétique.

### 2.2.2 Les spécificités de la mesure de l'erbium et de l'ytterbium

Dans cette étude, Er et Yb ne sont pas séparés chimiquement l'un de l'autre, leurs compositions isotopiques dans les échantillons sont mesurées simultanément par MC-ICP-MS. L'erbium compte six isotopes stables et l'ytterbium sept qui vont de la masse 162 à la masse 176 (Table 2.6). Les mesures de leurs compositions isotopiques présentent quelques spécificités :

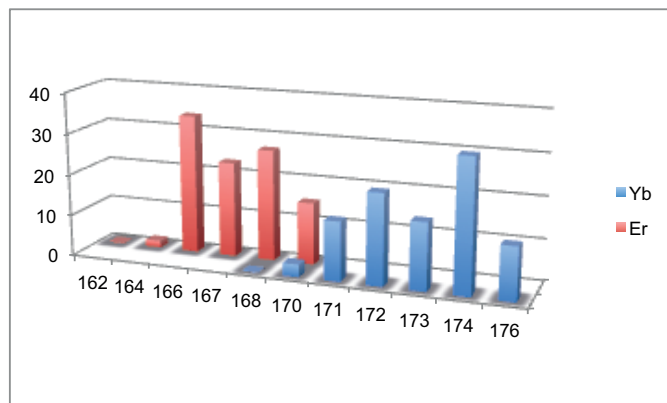


TABLE 2.6 – *Abondances naturelles, en %, des isotopes stables de Yb et Er.*

- Les solutions analysées sont très peu concentrées, ce qui nécessitent une grande sensibilité de l'instrument.
- La mesure simultanée des deux éléments ainsi que la présence de plusieurs autres terres rares dans les solutions analysées peuvent créer des effets de matrice et des interférences isobares qui doivent être prise en compte.
- La présence d'yttrium, environ huit fois plus concentré que Er et Yb, provoque un effet de matrice et induit un fractionnement spectroscopique dépendant de la masse sur les



isotopes d'intérêt qu'il convient de corriger.

Les terres rares sont généralement présentes à l'état de trace dans les roches. Le caractère précieux et la quantité disponible limitée de certains échantillons extraterrestres de ce travail, ajoutés à la nécessité de réaliser la mesure spectroscopique plusieurs fois quand ceci est possible impliquent que les solutions analysées sont peu concentrées en éléments d'intérêt. La sensibilité de l'instrument est, dans ces conditions, un paramètre critique pour obtenir de bonnes précisions sur les mesures spectroscopiques. Un désolvateur DSN-100 (Desolvation Nebuliseur System) a été utilisé comme système d'introduction de l'échantillon dans le plasma pour toutes les analyses de ce travail. Il s'agit d'un désolvateur à membrane dont le schéma est représenté Fig. 2.8. La solution est introduite sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes produite par un nébuliseur dans une chambre de nébulisation chauffée où elle est vaporisée. Un gaz chaud entraine l'aérosol vers une membrane en téflon (PTFE) également chauffée semi-poreuse à travers de laquelle le solvant (l'eau) passe pour être ensuite éliminé. La chambre de nébulisation et la membrane sont régulées à 110-115°C. L'échantillon ainsi asséché est ensuite introduit dans le plasma. L'utilisation d'un DSN permet d'améliorer la

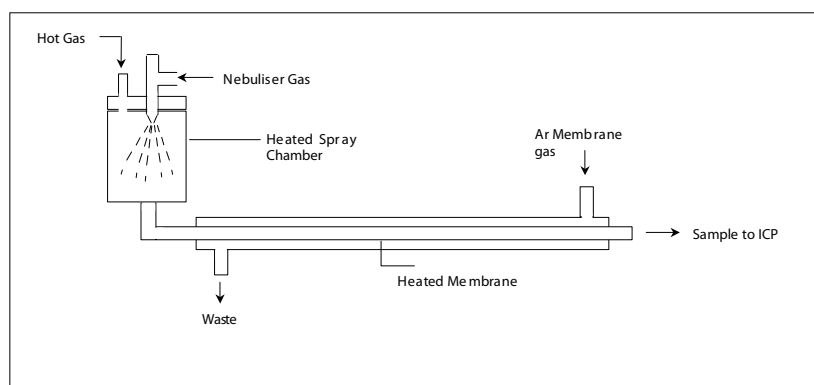


FIGURE 2.8 – Schéma du DSN à membrane de Nu Instruments.

transmission des ions de la solution au détecteur d'un facteur 10 par rapport à une introduction par voie humide. Le plasma étant sec, l'énergie disponible est entièrement utilisée à l'ionisation des atomes. Le plasma est plus chaud ce qui a pour conséquence une meilleure ionisation des éléments (McLaren *et al.* 1990, Jakubowski *et al.* 1992). Il permet également de réduire significativement les interférences isobariques polyatomiques produites par les oxydes, les hydrures et les hydroxydes dans la mesure où il assèche l'aérosol et diminue la quantité d'eau dans la plasma (Minnich et Houk 1998). La limitation la formation d'oxydes de terres rares est particulièrement utile dans le cas des mesures spectroscopiques d'erbium et d'yttrium de ce travail et sera développée dans la partie sur l'intercalibration échantillon-standard de ce chapitre.

Les mesures des compositions isotopiques de Yb et Er (également celles de Gd) ont toutes

été réalisées à avec le Nu 1700 de Nu Instrument. Cet instrument est environ deux fois plus sensible que l'autre MC-ICP-MS du laboratoire, Nu Plasma 500 de Nu Instrument. Avec une aspiration libre de l'ordre de 150  $\mu\text{L}/\text{min}$ , le DSN comme système d'introduction d'échantillon et en mode basse résolution, le taux de transmission des analytes de la solution au détecteur est de 0.1 à 0.2 % (environ 200 V/ppm). Nous avons réalisé les mesures spectroscopiques de tous les échantillons sur le Nu 1700 à partir de solutions contenant 25  $\mu\text{g}/\text{L}$  d'analyte.

Dans la mesure où les compositions isotopiques de Er et Yb ont été mesurées simultanément et également en présence d'autres terres rares (Dy, Ho, Tm et Lu), nous avons réalisé une solution standard pour simuler au plus proche la composition chimique des solutions échantillons. A partir des concentrations des terres rares dans les échantillons et de leurs proportions relatives dans la fraction d'intérêt après la séparation chimique (Table 2.4), une solution multi-élémentaire standard de terres rares a été préparée à partir de plusieurs solutions mono-élémentaires : elle est appelée HREE et contient Er, Yb et Dy aux mêmes concentrations et Lu, Ho et Tm dix fois moins concentrés. L'incidence sur les mesures des rapports isotopiques de Er et Yb de la présence des autres terres rares lourdes a été évaluée pour chacun des deux éléments indépendamment. Chacune des solutions mono-élémentaires d'erbium et d'ytterbium a été mesurée par intercalibration échantillon-standard avec la solution HREE. Les compositions isotopiques de Er et de Yb des deux solutions mono-élémentaires n'ont pas pu être distinguées de celles de la solution HREE aux erreurs de mesure près. Ceci démontre que la présence des autres terres rares dans des proportions identiques à celles des échantillons ne génère pas d'effet de matrice et ne modifie pas les compositions isotopiques des éléments d'intérêt. Cette solution HREE est donc choisie comme standard pour toutes les mesures par intercalibration échantillon-standard de ce travail. En l'absence de matériaux de référence certifiés en isotopie, des solutions standards mono-élémentaires Alfa Aesar ont été choisies comme standards spectroscopiques (lot 1-0707W pour Er, lot 1-0294B pour Yb).

La principale difficulté de ces mesures provient de la présence de quantité importante d'yttrium dans la solution analysée par rapport à celles de Er et Yb. Les isotopes de Er et Yb sont fractionnés dans le spectromètre de façon dépendante de la masse et non reproductible en présence d'yttrium. Différentes analyses d'une même solution standard dopée en yttrium ont été réalisées. Nous avons dopé la solution standard HREE en Y dans un rapport Er/Y d'environ 1/8 qui correspond aux proportions relatives des éléments dans les échantillons et analysé les compositions isotopiques de Er et Yb par intercalibration échantillon-standard avec la solution HREE non dopée. Les compositions isotopiques des deux éléments obtenues pour six analyses sont données dans la Table 2.7. Les fractionnements dépendants de la masse observés sont d'une part supérieurs à la reproductibilité externe des analyses de la solution HREE et d'autre part très différents d'une mesure à une autre pour les deux éléments. Ces effets de matrice peuvent être calibrés et compensés par diverses stratégies (Agatemor et

	$\delta^{167}\text{Er}$	$\delta^{168}\text{Er}$	$\delta^{170}\text{Er}$	$\delta^{171}\text{Yb}$	$\delta^{173}\text{Yb}$	$\delta^{174}\text{Yb}$	$\delta^{176}\text{Yb}$
HREE + Y	-0.149	-0.152	-0.140	-0.077	-0.092	-0.089	-0.066
	0.025	0.036	0.030	0.064	0.103	0.091	0.097
	-0.006	-0.012	-0.028	0.002	-0.022	0.004	0.016
	-0.185	-0.174	-0.173	-0.099	-0.099	-0.087	-0.086
	-0.045	-0.032	-0.041	-0.021	-0.021	-0.021	-0.026

TABLE 2.7 – *Compositions isotopiques de Er et Yb exprimées en  $\delta$ , en ‰ par unité de masse par rapport à la masse 166 pour Er et 172 pour Yb obtenues pour 6 analyses d'une même solution standard HREE dopée en Y par rapport à la solution HREE. La reproductibilité externe, en  $2\sigma$  sur les analyses de la solution HREE, est de 0.09 ‰ pour chacun des  $\delta$ .*

Beauchemin 2011) décrites dans la section suivante.

### 2.2.3 La correction du fractionnement instrumental

Plusieurs méthodes permettent de corriger le fractionnement dépendant de la masse instrumental (Yang 2009) :

- Une mesure par simple intercalibration échantillon-standard permet de tenir compte du biais instrumental à condition que les solutions standard et échantillons aient exactement le même fractionnement spectroscopique et donc exactement la même composition (Albarède *et al.* 2004).
- L'ajout d'un élément comme standard interne aux solutions permet de quantifier et corriger le fractionnement instrumental propre à chaque mesure, en s'affranchissant des potentielles variations du biais dans le temps au cours de la séquence d'analyse (Maréchal *et al.* 1999, White *et al.* 2000).
- La méthode du double spike nécessite de mesurer la composition d'un élément qui dispose au moins de quatre isotopes non interférés, et permet de corriger le fractionnement instrumental quand le spike (solution mélange de deux isotopes de l'élément d'intérêt de composition connue ou mesurée) est ajouté au moment de la mesure spectroscopique (Dodson 1963, Galer 1999, Siebert *et al.* 2001, Rudge *et al.* 2009).

La diversité des compositions chimiques des échantillons analysés (échantillons terrestres, lunaires, météorites), la charge matricielle importante des solutions mesurées due à la présence de Y (environ 200  $\mu\text{g/L}$ ) et le manque de reproductibilité des mesures réalisées sur une solution standard HREE dopée en Y ne fait pas de la simple intercalibration échantillon-standard la méthode de choix pour mesurer les compositions isotopiques de Er et Yb. La méthode du double spike quand à elle ne peut pas être appliquée à Er de façon optimale dans les conditions de séparation chimique de ce travail. En effet, seuls deux isotopes sont

libres d'interférences isobariques, ce qui limite la précision et la qualité des mesures. D'autre part, le schéma lui même (construction mathématique) de la correction par double spike peut être source d'erreur importante dans le cas de fractionnements naturels indépendants de la masse. Etant les premiers à mesurer les compositions isotopiques de Er et Yb dans différents matériaux planétaires, nous avons préféré la méthode de l'ajout d'un standard interne pour corriger le biais en masse spectroscopique. Nous l'avons combiné avec une intercalibration échantillon-standard afin d'améliorer la précision sur les mesures (Maréchal *et al.* 1999).

### 2.2.4 L'intercalibration échantillon-standard avec correction interne du biais instrumental

#### Standard interne

L'élément choisi pour corriger le fractionnement dépendant de la masse instrumental doit être totalement absent de la fraction issue des séparations chimiques et être ajouté juste avant l'analyse spectroscopique. La présence de Dy naturel dans la fraction d'intérêt l'exclut des éléments possibles. Le gadolinium et l'hafnium sont totalement séparés chimiquement de Er et Yb et ont des comportements chimiques et des énergies d'ionisation proches des leurs ( $EI_{Er}=6.11$  eV,  $EI_{Yb}=6.25$  eV,  $EI_{Gd}=6.15$  eV et  $EI_{Hf}=6.82$  eV). L'un des principaux avantages de l'utilisation de Hf est que ses isotopes sont de masses supérieures à celles des éléments d'intérêt, ce qui élimine les problèmes d'interférences isobariques liées à la formation d'oxydes dans le plasma. Toutefois, les tests effectués pour corriger le biais en masse en présence d'Y à l'aide de Hf ne sont pas satisfaisants. Nous avons donc choisi d'ajouter Gd, chimiquement plus proche de Er et Yb, aux solutions standards et échantillons afin de corriger le fractionnement dépendant de la masse instrumental. Sa concentration est identique à celles de Er et Yb à la fois dans la solution standard et dans les échantillons.

Les interférences polyatomiques dues aux oxydes de gadolinium au niveau des masses des isotopes de Er et Yb sont faibles et peuvent être corrigées. Tous les isotopes de l'ytterbium et  $^{168}\text{Er}$  sont interférés par les oxydes de gadolinium. Le gadolinium fait partie des terres rares, de même que La, Ce, Nd et Lu, qui ont tendance à former le plus facilement des oxydes comme en atteste les énergie de dissociation des oxydes de terre rares représentées Fig. 2.9.

Comme nous l'avons vu, l'utilisation du DSN permet de limiter la formation des interférences polyatomiques. Le taux d'oxydes formés mesuré sur le rapport  $\text{GdO}/\text{Gd}$  passe d'environ 2 à 3 % en plasma humide à 0.05 à 0.09 % avec le DSN. La contribution des oxydes sur les signaux mesurés au niveau des masses de Er et Yb est inférieure au minimum d'un facteur 1000 par rapport à celle des isotopes d'intérêt avec un taux d'oxyde de 0.1 %, une même concentration pour les trois éléments et en considérant une abondance identique des isotopes de Er, Yb et  $\text{GdO}$ . A la masse 176,  $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}$  est toutefois environ deux fois plus abondants que  $^{176}\text{Yb}$ , ce qui amène ce facteur à un minimum de 500. Le détail des corrections de ces interférences polyatomiques est décrit dans la partie "Correction des interférences" de ce manuscrit.

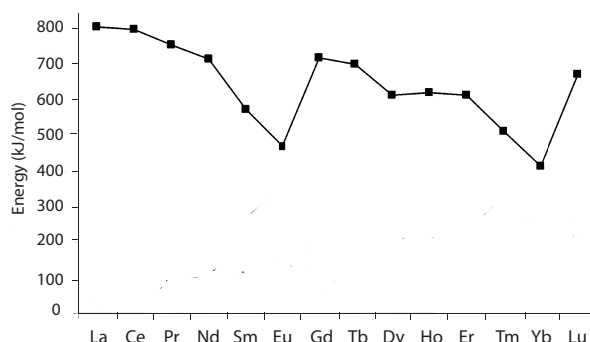


FIGURE 2.9 – *Energie de dissociation des monoxydes [MO] de terres rares. (Gibson 2003).*

Juste avant la mesure spectroscopique, nous avons ajouté à toutes les solutions échantillons une quantité de Gd de façon à obtenir des concentrations identiques et Er, Yb et Gd. La solution standard utilisée pour l'intercalibration HREE contient donc également du gadolinium à 25 µg/L. Les valeurs de référence de composition isotopique de Gd utilisées pour mesurer le fractionnement instrumental sont celles de Dubois *et al.* (1992). Elle ont été obtenus par TIMS et ont été également choisie comme valeurs de référence dans les travaux d'Isnard *et al.* (2005). Nous avons choisi d'utiliser le rapport  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  pour mesurer et corriger le biais instrumental. Ces deux isotopes sont en effet, parmi les isotopes de Gd mesurés (Fig. 2.10), les plus abondants et les plus proches du collecteur central, ce qui permet une meilleure reproductibilité des résultats de mesures. Nous avons considéré que les fractionnements dépendants de la masse naturels, chimiques (Dy) et instrumentaux de tous les éléments mesurés ici suivaient la loi exponentielle de fractionnement de masse.

### Configuration de l'instrument

Nous avons mesuré les compositions isotopique de Er et Yb sur le Nu 1700 en mode basse résolution. Les paramètres instrumentaux des mesures sont décrites dans la Table 2.8. Cet instrument dispose de 16 cages de Faraday parmi lesquelles six sont mobiles (trois à chaque extrémité). La présence de compteurs d'ions intercalés entre certaines cages de Faraday centrales nous empêchent de mesurer en un seul cycle les isotopes d'intérêt de Er et de Yb sans renoncer à la mesure des isotopes  $^{166}\text{Er}$  ou  $^{173}\text{Yb}$ . Nous avons donc préféré travailler en mode dynamique et mesurer tous les isotopes des deux éléments. La configuration des collecteurs et les interférences isobariques dues à la présence des autres terres rares dans la solution sont données dans la Fig. 2.10. Le premier cycle permet la mesure de tous les isotopes de Yb ainsi que de  $^{175}\text{Lu}$  pour corriger l'interférence de Lu présent dans la solution, à la masse 176.  $^{178}\text{Hf}$  est également mesuré pour vérification même si Hf est totalement séparé des terres rares lourdes par le protocole chimique. Au cours du deuxième cycle, les signaux des masses 156 à 172 sont mesurés. Ajoutées aux masses de tous les isotopes de Er, les masses 156, 158 et

Nu 1700	
Puissance incidente	1350 W
Gaz de refroidissement	13.5 L/min
Gaz plamagène	0.9 L/min
Nébuliseur	GE AR35-AFM01
Durée d'acquisition du zéro électronique	30 s
Durée d'acquisition par cycle	10 s
Nombre de blocks	2
Nombre de mesures par block	20
Centrage du pic entre les block	oui
DSN	
Pression de nébulisation	32 psi
Gaz de membrane	3.8 L/min

TABLE 2.8 – *Paramètres instrumentaux des mesures spectroscopiques de Er et Yb.*

160 qui correspondent aux masses des isotopes de Gd sont mesurées pour corriger le biais en masse instrumental. La présence de Dy dans les solutions induit une interférence isobarique sur chacune de ces trois masses qui est corrigée en mesurant les signaux à la masse 163 où seul  $^{163}\text{Dy}$  est présent. Les signaux à la masse 172, qui correspondent à  $^{172}\text{Yb}$  (moins l'interférence  $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ ), sont mesurés au cours des deux cycles afin de corriger les variations potentielles de sensibilité d'un cycle à l'autre.

En ce qui concerne les réglages instrumentaux du Nu 1700, le centrage du cycle 1 est réalisé à la masse 172, et celui du cycle 2 à la masse 170. La Fig. 2.11 représente des captures d'écran de l'alignement des pics pour les deux cycles. Les lentilles qui constituent le "zoom lens" des appareils de Nu Instruments et qui permettent de focaliser les faisceaux d'ions dans les cages de Faraday ne peuvent pas être toutes modifiées d'un cycle à l'autre. Deux lentilles principales pour régler la forme des pics et leurs positions relatives (Cubic 1 et Oct 1) doivent être identiques. D'autre part, chaque cage de Faraday dispose d'une fente que l'on peut ouvrir et déplacer latéralement indépendamment des autres. Là encore, le réglage des fentes d'un cycle à l'autre doit être identique. Enfin, les trois cages de Faraday mobiles à chacune des extrémités ne peuvent pas être déplacées entre deux cycles. Aussi, pour pouvoir aligner les dix pics du cycle 1 et les douze pics du cycle 2, nous avons dû trouver un compromis et réaliser le centrage des mesures des deux cycles sur des masses dont les signaux n'étaient pas nécessairement les plus abondants, ni les pics les plus larges, mais permettaient de faire la mesure sur les plateaux des pics de chacune des masses.

### Correction des interférences isobares

Les corrections des interférences isobariques dues à la fois à la présence de plusieurs terres rares lourdes dans la solution et à la formation d'oxydes GdO dans le plasma sont décrites en Annexe A de ce manuscrit. Elles se décomposent en quatre étapes :

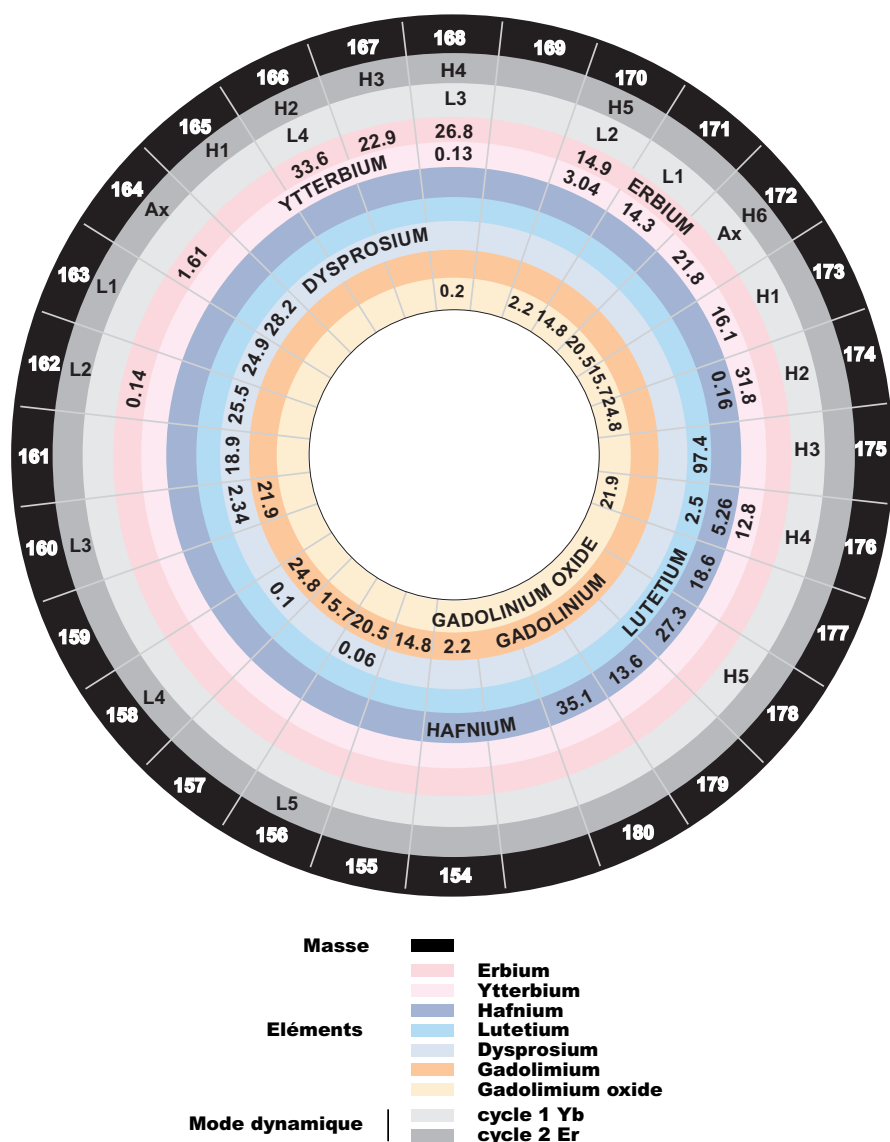


FIGURE 2.10 – Configuration des cages de Faraday et interférences isobariques de la mesure des compositions isotopiques de l'erbium et de l'ytterbium.

- La correction des interférences dues à la présence de Dy sur les masses des isotopes de Gd,  $^{156}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$  et  $^{160}\text{Gd}$ .
- La soustraction des signaux des isotopes  $^{176}\text{Lu}$ ,  $^{176}\text{Hf}$  et  $^{174}\text{Hf}$  aux signaux des masses 176 et 174 correspondant à  $^{176}\text{Yb}$  et  $^{174}\text{Yb}$ .
- La correction de la contribution des oxydes GdO sur les signaux mesurés aux masses 171, 172, 173, 174 et 176 qui correspondent aux isotopes de l'ytterbium en résolvant simultanément pour deux couples de rapports d'isotopes l'équation de mélange entre Yb et GdO et l'équation de fractionnement de masse.

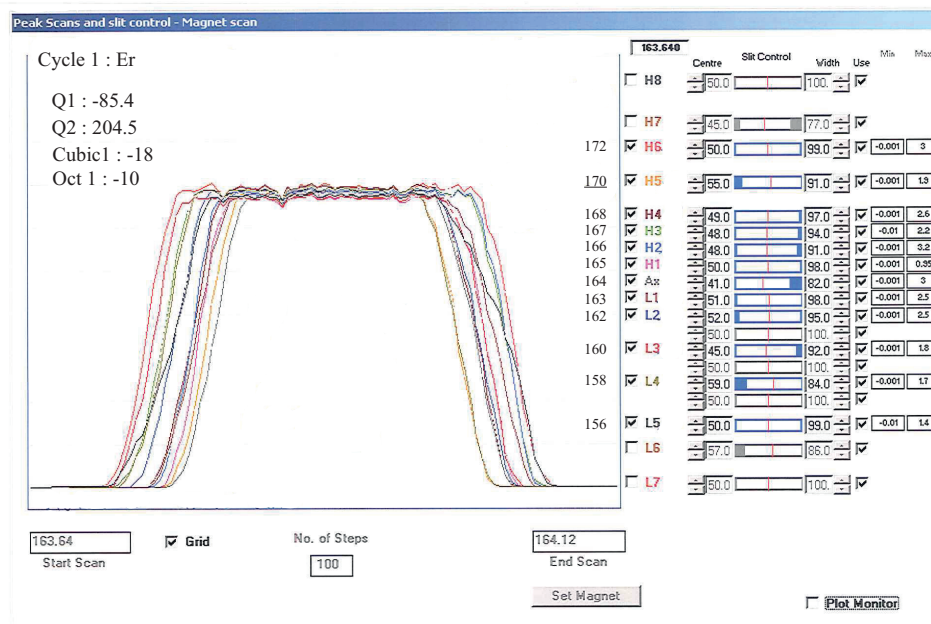
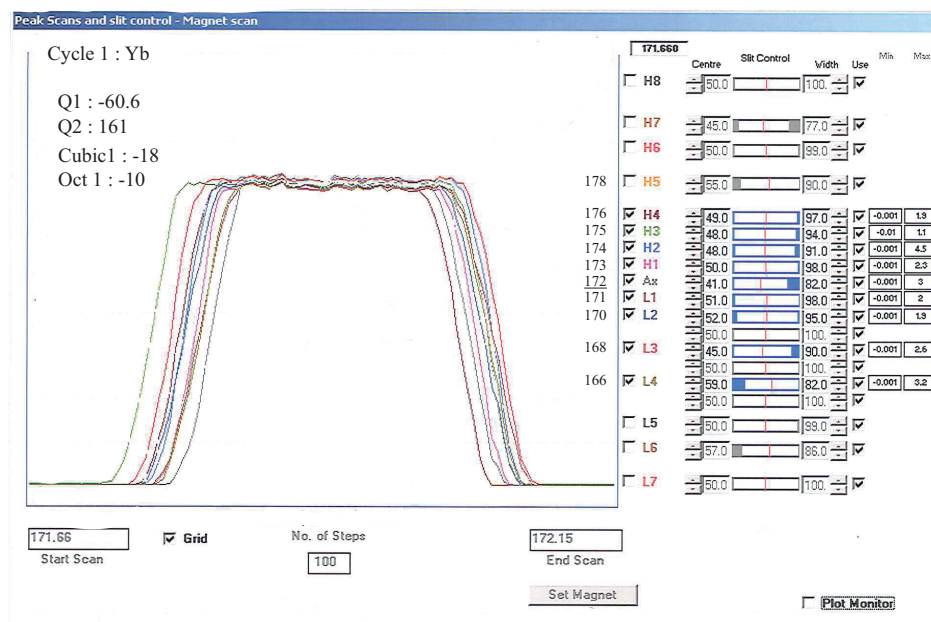


FIGURE 2.11 – Captures d'écran de l'alignement des pics des deux cycles de mesure.



- La correction sur  $^{168}\text{Er}$  des interférences dues d'une part à  $^{168}\text{Yb}$  et à  $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$  d'autre part par résolution d'un système d'équations linéaires qui expriment le bilan des signaux mesurés pour chacune des masses 168, 171, 172, 173, et 174.

Pour corriger certaines interférence, notamment celles de l'erbium et du dysprosium sur les isotopes d'autres éléments, nous avons utilisé non pas des valeurs de compositions isotopiques "absolues" de référence mais plutôt des compositions déterminées en mesurant, dans les mêmes conditions analytiques que celles utilisées pour les échantillons, des solutions mono-élémentaires de chacun des ces éléments. Ceci permet de s'affranchir d'un choix de compositions isotopiques de références dans les différents travaux de la littérature et n'est possible que si l'on dispose des mesures de deux isotopes non interférés pour évaluer le biais en masse (naturel, chimique et spectroscopique). Dans le cas des corrections de lutécium et d'hafnium sur l'isotopes  $^{176}\text{Yb}$ , nous avons utilisé les valeurs de compositions de références de Blichert-Toft *et al.* (1997) en appliquant la loi exponentielle de fractionnement de masse aux signaux mesurés  $^{175}\text{Lu}$  et  $^{178}\text{Hf}$  et en utilisant le facteur de fractionnement mesuré sur le rapport  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  du standard interne.

Le cas des échantillons lunaires soumis au rayonnement cosmique et l'incidence des effets de capture neutronique par certains nucléides sur les corrections d'interférences sont discutés dans l'article "Er and Yb isotopes fractionation in planetary materials" et son Supplément Electronique en Annexe A de ça manuscrit. Les effets de la capture neutronique par  $^{167}\text{Er}$  sur le calcul du facteur de fractionnement instrumental déterminé à partir du rapport  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  du standard interne sont négligeables. Ceci a été vérifié de deux façons différentes. Tout d'abord nous avons utilisé un autre rapport  $^{156}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  pour corriger le biais en masse. D'autre part, les mesures obtenues sur la solution standard HREE analysée juste avant l'échantillon ont été utilisées pour calculer le facteur de fractionnement de Er, qui est la première et la plus critique des étapes de corrections d'interférences dans le cas d'échantillons irradiés (au regard des sections efficaces de capture des divers nucléides). Dans les deux cas, les compositions isotopiques de Er et Yb dans les échantillons lunaires obtenues sont, aux erreurs de mesure près, identiques à celles obtenues par le modèle de corrections d'interférences que nous utilisons.

Malgré les corrections, ni  $^{170}\text{Er}$ , ni  $^{170}\text{Yb}$  n'ont été pris en compte dans la détermination des compositions isotopiques de ces deux éléments. La contribution des interférences isobariques à la masse 170 est trop importante pour être corrigée efficacement.

### 2.2.5 Validation des mesures spectroscopiques

La principale difficulté analytique des mesures de compositions isotopiques de ce travail concerne d'un part la correction du fractionnement instrumental dépendant de la masse induit par la présence de Y dans les solutions et d'autre part, la correction des interférences produites par les oxydes de gadolinium sur les isotopes d'intérêt.

L'efficacité des deux types de corrections est vérifiée en mesurant les compositions isotopiques de Er et Yb dans la solutions standard HREE dopée en yttrium dans les mêmes proportions que celles des échantillons ( $\text{Er}/\text{Y} \approx 1/8$ ). Les valeurs de compositions isotopiques corrigées pour les deux éléments sont identiques à celles du standard HREE, aux erreurs de mesure près.

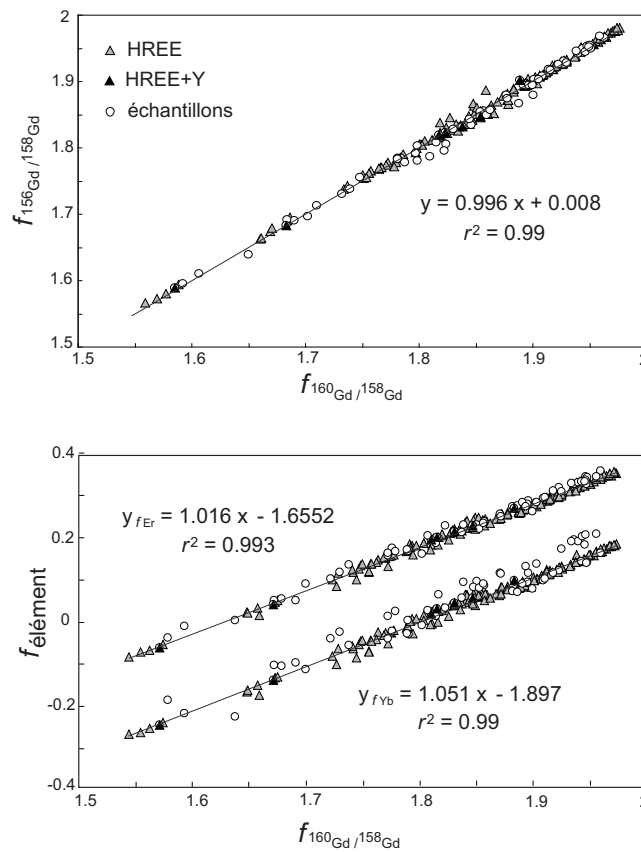


FIGURE 2.12 – Corrélations entre les facteurs exponentiels de fractionnement de masse  $f$  a) des isotopes du standard interne Gd b) du standard interne Gd et des deux éléments Er ( $f_{167\text{Er}/166\text{Er}}$ ) et Yb ( $f_{171\text{Yb}/172\text{Yb}}$ ). Les équations des droites sont calculées à partir des valeurs mesurées du standard HREE. Les erreurs internes de chacune des mesures de  $f$  sont d'environ  $1 \cdot 10^{-3}$  pour les standards et de  $1 \cdot 10^{-3}$  à  $1 \cdot 10^{-2}$  pour les échantillons et les standards dopés.

Afin d'utiliser le facteur de fractionnement calculé pour chaque mesure à partir du stan-

dard interne en considérant que les fractionnements dépendants de la masse analytiques et naturels suivent la loi exponentielle de fractionnement de masse, nous avons vérifié que le fractionnement instrumental du gadolinium était bien dépendant de la masse. Nous avons calculé le facteur exponentiel de fractionnement de masse  $f$  pour différents rapports d'isotopes. Par exemple, pour  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ ,

$$f_{^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}} = \frac{\ln \left[ (^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{mes} / (^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{ref} \right]}{\ln (M_{^{160}\text{Gd}}/M_{^{158}\text{Gd}})}$$

avec  $(^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{mes}$  le rapport mesuré corrigé des interférences isobariques dues à Dy, et  $(^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{ref}$  un rapport de référence.

La Fig. 2.12 a) représente les corrélations entre les facteurs de fractionnement  $f$  calculés ainsi à partir de rapports d'isotopes différents pour Gd par rapport aux valeurs de compositions isotopique de référence de Dubois *et al.* (1992). Les mesures du standard, du standard dopé et des échantillons se trouvent toutes sur une droite de pente 1, ce qui démontre que le fractionnement instrumental de Gd suit bien une loi exponentielle de fractionnement de masse. Les facteurs de fractionnement  $f_{\text{Er}}$  et  $f_{\text{Yb}}$  sont calculés respectivement à partir des rapports  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  et  $^{171}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  mesurés corrigés des interférences monoatomiques par rapport à des compositions isotopiques de référence mesurées dans les solutions mono-élémentaires. Les corrélations représentées Fig. 2.12 b) entre les facteurs  $f_{\text{Er}}$  et  $f_{\text{Yb}}$  avec  $f_{^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}}$  sont linéaires, ce qui implique que les rapports  $f_{\text{Er}}/f_{^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}}$  et  $f_{\text{Yb}}/f_{^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}}$  du standard sont constants au cours d'une session analytique. Ceci permet, par intercalibration échantillon-standard, d'appliquer le facteur de fractionnement  $f_{^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}}$  mesuré dans chaque solution aux rapports mesurés des isotopes de l'erbium et de l'ytterbium pour corriger le fractionnement instrumental. Ces droites ont environ la même pente ce qui signifie que Er et Yb sont corrigés de façon identique.

Le parallélisme de ces droites, ainsi que les compositions isotopiques du standard dopé HREE+Y ont été les deux critères qui nous ont permis de nous assurer de la qualité des réglages instrumentaux avant d'analyser les solutions échantillons.

## 2.2.6 L'analyse des isotopes de l'ytterbium par la méthode du double-spike

Comme nous l'avons vu, un procédé alternatif pour corriger le biais en masse instrumental est l'utilisation de la méthode du double-spike (Johnson et Beard 1999, Albarède et Beard 2004). Elle permet de corriger les fractionnements dépendants de la masse d'origine chimique et spectroscopique lorsque le spike est ajouté à l'échantillon au moment de la dissolution. Dans ce travail, la séparation chimique est totale (100% de rendement), aussi, nous utilisons la méthode du double-spike pour corriger uniquement le fractionnement dépendant de la masse instrumental du à la présence d'yttrium dans les solutions analysées. Nous avons utilisé la méthode de double-spike afin de valider les résultats obtenus par intercalibration

échantillon-standard avec standard interne pour la mesure des isotopes de Yb. La présence de Dy et Yb dans la solution génère des interférences isobariques importantes sur les isotopes de Er peu favorables à la méthode du double-spike. D'autre part, dans le cas de l'erbium, les fractionnements naturels indépendants de la masse observés dans les échantillons lunaires excluent la possibilité d'utiliser le double spike dans ces conditions de séparation chimique.

Dans ce paragraphe, le dopage en isotope(s) sera désigné par le terme spike afin d'éviter la confusion avec le dopage élémentaire en yttrium.

## Principe

La méthode du double-spike implique de mesurer les abondances relatives de quatre isotopes dont deux sont enrichis par addition de spikes isotopiques (Dodson 1963). Cette méthode a été utilisée pour corriger le fractionnement dépendant de la masse analytique dans la détermination des compositions isotopiques de divers éléments, par exemple le plomb (Galer 1999), le molybdène (Siebert *et al.* 2001), le fer (Johnson et Beard 1999) ou le calcium (Fantle et Bullen 2009). Cette liste d'éléments n'est pas exhaustive et les références citées ici sont les travaux dans lesquels la méthode du double-spike est plus particulièrement décrite et discutée. Un paramètre important dans l'optimisation de la méthode du double-spike, essentiellement l'optimisation de la précision sur les résultats de mesure, réside dans le choix de la composition du spike en terme de sélection des isotopes ajoutés et de proportions relatives par rapport à l'échantillon. Les travaux de Rudge *et al.* (2009) propose une méthode pour déterminer le choix optimal de composition du spike pour tous les éléments qui comportent au moins quatre isotopes, basée sur la minimisation de la propagation des erreurs. Le principe de la méthode du double-spike est identique lorsque trois ou plusieurs spikes sont ajoutés à l'échantillon (Galer 1999).

La Fig.2.13 représente schématiquement la méthode du double-spike appliquée aux isotopes de l'ytterbium. Dans une telle représentation, à chaque composition isotopique correspond une courbe unique de fractionnement de masse. Les droites qui passent par la composition isotopique du spike et par l'ensemble des compositions isotopiques fractionnées possibles d'un mélange spike-échantillon donné définissent une surface. La droite de mélange entre le spike et l'échantillon appartient à cette surface et représente l'unique droite pour laquelle le fractionnement de masse est nul. L'intersection de cette surface avec la courbe de fractionnement de masse de l'échantillon seul donne la composition isotopique de l'échantillon corrigé du fractionnement de masse (Albarède et Beard 2004). Ainsi, dans le cas de Yb, cette méthode implique de mesurer les compositions isotopiques du spike seul, du standard seul et du mélange échantillon-spike.

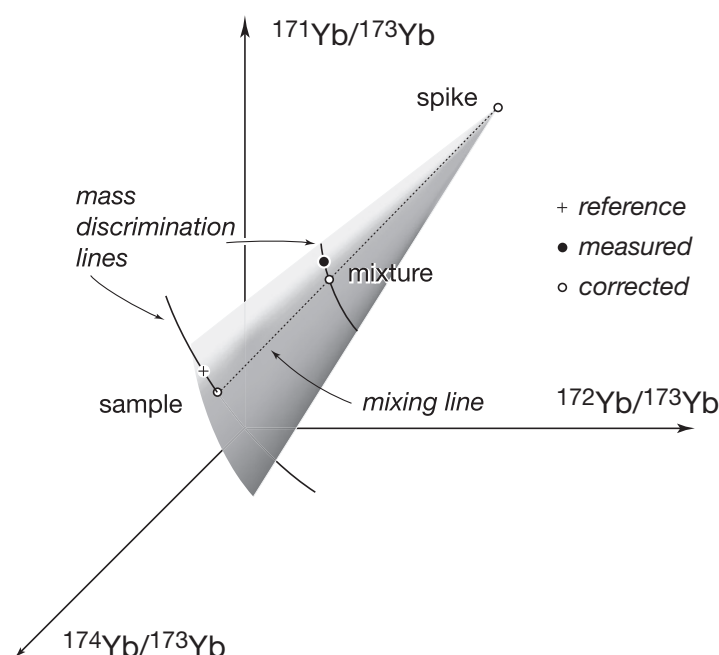


FIGURE 2.13 – Représentation géométrique de la méthode du double-spike appliquée aux isotopes de Yb. La droite en pointillée représente la droite de mélange entre le spike et l'échantillon. La surface grisée est définie par l'ensemble des droites qui passent par le point qui représente le spike (de composition connue) et chacun des points qui définissent la courbe de fractionnement de masse passant par le point représentant le mélange spike-échantillon mesuré. La mesure de la composition du mélange spike-échantillon permet la détermination de la composition isotopique de l'échantillon qui est représentée par l'intersection de la surface avec la courbe de fractionnement de masse d'une référence, étant donné que les points représentant n'importe quel échantillon se trouvent également sur cette dernière courbe. (Albarède et Beard 2004).

### Préparation du spike et des solutions échantillons

L'ytterbium dispose de sept isotopes stables. A l'issue de la séparation chimique précédemment décrite, trois sont interférés,  $^{168}\text{Yb}$ ,  $^{170}\text{Yb}$  et  $^{176}\text{Yb}$ . Ainsi, à partir des recommandations de Rudge *et al.* (2009), nous avons choisi d'ajouter un spike composé des isotopes  $^{171}\text{Yb}$  et  $^{173}\text{Yb}$ . Nous avons utilisé les spikes "mono-isotopiques" fournis sous forme d'oxydes par Oak Ridge National Laboratories à partir desquels Rudge *et al.* (2009) a réalisé ses simulations. Les proportions relatives des spikes dans la solution de double-spike ainsi que les proportions relatives de double-spike et d'échantillon dans le mélange sont également celles recommandées par Rudge *et al.* (2009) : 60% de  $^{171}\text{Yb}$  et 40% de  $^{173}\text{Yb}$  pour la solution de double-spike et 60% de double-spike et 40% d'échantillon pour la solution de mélange. Pour chacun des spikes "mono-isotopiques", nous avons réalisé deux solutions mères d'environ 25 mg/L en ytterbium conservées en milieu acide  $\text{HNO}_3$  5%. Nous les avons mélangé dans les proportions

$^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  (60%/40%) préconisée par Rudge *et al.* (2009) puis dilué pour obtenir une solution de double-spike de 5mg/L en ytterbium.

Juste avant l'analyse spectroscopique, 15  $\mu\text{L}$  (soit 0.075  $\mu\text{g}$  de Yb) de cette solution ont été ajouté aux 2 mL de solutions échantillons contenant 0.05  $\mu\text{g}$  d'ytterbium naturel, ce qui représente les proportions du mélange spike-échantillon préconisées. Afin de vérifier l'efficacité de cette méthode pour corriger le biais en masse spectroscopique, nous avons dopé la solution standard en yttrium dans un rapport identique à celui des échantillons, ( $\text{Yb}/\text{Y} \approx 1/8$ ) et l'avons traitée comme un échantillon.

## Mesure des compositions isotopiques

Les analyses spectroscopiques ont été réalisées sur le Nu1700 en mode statique en utilisant le DSN et la même configuration des collecteurs que celle du cycle 1 décrite Fig. 2.10.

La solution mono-élémentaire d'ytterbium utilisée comme standard dans la méthode d'intercalibration échantillon-standard décrite précédemment l'est également dans le cas du double-spike. Nous avons tout d'abord mesuré les rapports isotopiques de Yb dans la solution standard sans spike, dans la solution de double-spike seule, et enfin dans les solutions de mélange standard ou échantillon spikées.

Seuls les rapports isotopiques de l'ytterbium non interférés  $^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  et  $^{174}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  (Hf ayant été séparé chimiquement) ont été utilisés pour résoudre les équations de la méthode de double-spike. La description de la procédure mathématique de résolution et de propagation d'erreur est décrite en Annexe A de ce manuscrit.

Afin de comparer les résultats obtenus par les méthodes intercalibration échantillon-standard et double-spike, nous avons analysé la solution standard de la même façon que les échantillons. Les rapports isotopiques de Yb mesurés par double-spike dans les échantillons sont alors exprimés (en  $\delta$ ) par rapport à ceux obtenus pour la solution standard dans les mêmes conditions. Il n'est donc, dans ce cas, pas nécessaire de déterminer la composition isotopique "absolue" du spike. Ceci provient d'une part du mode de calcul utilisé et d'autre part du fait que l'on compare les rapports isotopiques du standard et des échantillons.

D'autre part, nous avons également mesuré la composition isotopique de la solution standard mono-élémentaire en appliquant la méthode du double-spike au mélange standard-spike. Dans ce cas, tous les isotopes de l'ytterbium sont libres d'interférences ce qui nous a permis d'utiliser l'ensemble des rapports  $^{168}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ ,  $^{170}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ ,  $^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ ,  $^{172}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ ,  $^{174}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  et  $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ . Le système d'équations (Annexe A) de la méthode du double-spike est dans ce cas, résolu par la méthode des moindres carrés. La composition isotopique du spike est ici calculée à partir de sa composition mesurée à laquelle on applique un facteur de fractionnement préalablement déterminé à partir des mesures du standard seul.

## 2.2.7 La mesure des isotopes du Gadolinium

Les compositions isotopiques du gadolinium dans les échantillons lunaires ont également été mesurées sur le Nu1700 à l'aide du DSN par intercalibration échantillon-standard avec une solution mono-élémentaire Alpha Aesar de gadolinium (lot 05807045). Les paramètres instrumentaux sont identiques à ceux donnés dans la Table 2.8. La configuration des collecteurs et les interférences isobariques sont données dans la Table 2.9, les acquisitions sont réalisées en mode statique. interférentes aux signaux mesurés sont 150 et 2000 fois inférieures

Masses	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171
Gadolinium									0.2	2.2	15	20	16	25		22												
Oxyde de gadolinium																									0.2	2.2	15	
Dysprosium													0.1	0.1		2.3	19	26	25	28								
Europium								48	52																			
Samarium	3.1			15	11	14	7.4		27	23																		
Oxyde de samarium																	3.1			15	11	14	7.4		27	23		
Terbium																100												
Néodyme		24	8.3	17		5.7	5.6																					
Oxyde de néodyme															27	12	24	8.3	17		5.7	5.6						
Collecteurs	L6		L5		IC2	L4	IC1	L3	IC0	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4		H5		H6					H7		H8	

TABLE 2.9 – Configuration des cages de Faraday et interférences isobariques pour la mesure des compositions isotopiques de Gd. Les abondances naturelles des isotopes sont données en %.

aux signaux des isotopes de Gd. La mesure de l'intensité des signaux aux masses 162 et 164

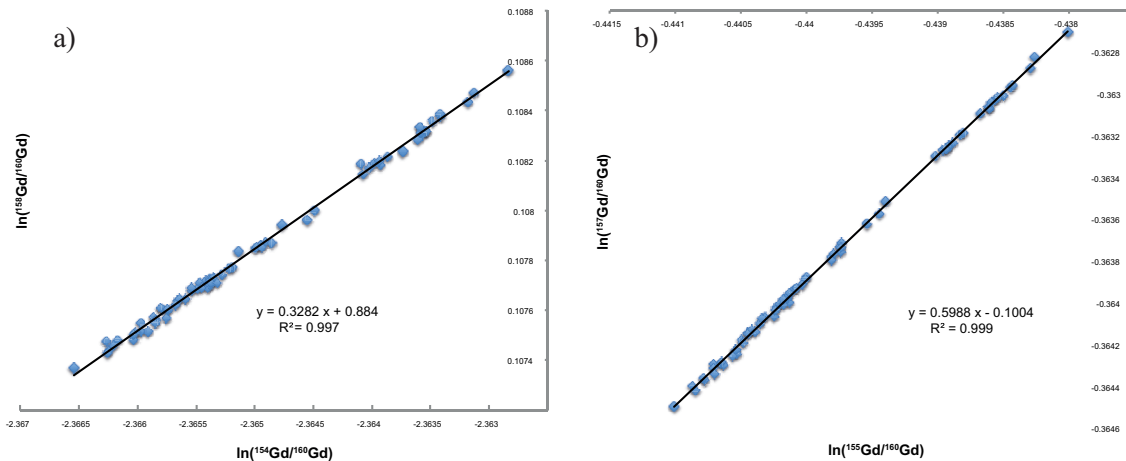


FIGURE 2.14 – Corrélations entre les rapports isotopiques de Gd mesurés dans la solution standard. Les pentes théoriques de fractionnement de masse sont de a) 0.333 et b) 0.6.

permet de vérifier l'absence de dysprosium de la solution. La présence possible d'oxydes de samarium et de néodyme est contrôlée par la mesure des signaux aux masses 162, 164, et 168. L'interférence des isotopes du samarium  $^{152}\text{Sm}$  et  $^{154}\text{Sm}$  est corrigée par application de la

loi de fractionnement de masse exponentielle aux signaux mesurés  $^{147}\text{Sm}$ . Les contributions respectives de  $^{152}\text{Sm}$  et  $^{154}\text{Sm}$  sont pour la plupart des échantillons 1000 et 20000 fois inférieures à celles des isotopes d'intérêt  $^{152}\text{Gd}$  et  $^{154}\text{Gd}$ . Toutefois, pour deux échantillons, ces contributions La correction des interférences à la masse 154 est important dans la mesure où le rapport  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  est utilisé comme rapport de normalisation (chapitre 4). Le rapport des signaux  $^{154}\text{Gd}/^{154}\text{Sm}$  (au minimum 2000 pour deux échantillons) est suffisant pour permettre de corriger l'interférence due à  $^{154}\text{Sm}$ .

Nous nous sommes assurés des réglages de l'instrument par vérification du fractionnement dépendant de la masse pour les solutions standards. La Fig. 2.14 représente la loi exponentielle de fractionnement de masse pour les mesures de la solution standard. Les échantillons ne sont pas représentés ici du fait du caractère indépendant de la masse des fractionnements mesurés dans les échantillons lunaires.





## Chapitre 3

# Fractionnement isotopique de l'erbium et de l'ytterbium dans les matériaux planétaires

Shoot for the moon. Even if you miss, you'll land among the stars.

---

LES BROWN

LA TERRE ET LA LUNE sont appauvries en éléments volatils lithophiles par rapport aux abondances solaires. Ceci est particulièrement vrai pour les éléments dont la température de condensation est inférieure à 1000 K (Lodders 2003). Quant aux éléments réfractaires lithophiles, leur proportion relative dans la Terre et la Lune est considérée comme identique à celle des chondrites par tous les modèles de composition des manteaux terrestre et lunaire. Les travaux de Jagoutz *et al.* (1979) sur la corrélation des rapports Mg/Si et Al/Si et ceux de Caro *et al.* (2008) sur le rapport Sm/Nd ont pourtant suggéré que ces éléments étaient fractionnés sur la Terre par rapport aux divers types de chondrites. Il existe peu de littérature concernant l'absence de fractionnement des éléments réfractaires dans les processus d'accrétion à haute température. Les impacts entre les planètes et les astéroïdes, et plus particulièrement l'impact géant lunaire, sont cependant considérés comme suffisamment énergétiques pour générer un fractionnement des éléments réfractaires pendant la condensation de vapeur consécutive à l'impact (Pahlevan et Stevenson 2007, Pahlevan *et al.* 2011).

L'étude des fractionnements à haute température et d'une condensation partielle des éléments peut être envisagée par l'analyse de deux terres rares, l'erbium et l'ytterbium, dans la mesure où leurs propriétés géochimiques sont identiques mais qu'elles diffèrent par leurs températures de condensation ( $T_{cond}\text{Er}=1659$  K et  $T_{cond}\text{Yb}=1487$  K) (Boynton 1975, Davis et Grossman 1979). Nous avons, dans ce travail, développé une méthode chimique et spectroscopique, qui est détaillée dans le chapitre 2, permettant l'analyse isotopique de ces deux éléments dans différents matériaux planétaires.

Dans le but de déterminer la variabilité isotopique de ces éléments dans le Système Solaire, nous avons analysé des chondrites carbonées, des chondrites ordinaires et des chondrites à enstatite. Les eucrites également analysées dans notre étude permettent d'établir une référence à l'égard des corps planétaires différenciés. L'identification des comportements isotopiques de Er et Yb dans les processus pétrologiques terrestres est apportée par l'analyse d'un basalte de ride médio-océanique de l'Atlantique, d'un basalte océanique de l'île de la Réunion, dans l'océan Indien, d'un basalte hawaïen et d'une kimberlite du Groenland. Le matériel particulièrement enrichi en terre rares est échantillonné dans ce travail par l'analyse de grenats de trois origines différentes. Enfin, dix échantillons lunaires provenant des missions Apollo ont également été analysés. Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée "Er and Yb fractionation in planetary materials" dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* en 2012 dont les principaux points sont résumés ici. L'article se trouve après le résumé des principaux points qui y sont développés.

### 3.1 Résumé des principaux résultats de l'article

Les résultats obtenus montrent une plus grande variabilité des fractionnements isotopiques de Yb par rapport à ceux de Er, en moyenne deux fois plus. Deux effets contribuent à cette différence. Tout d'abord, un effet oxydo-réducteur car, à la différence de Er, Yb est également présent dans sa forme divalente dans des phases solides (Johnson 1977), et d'autre part, un effet de température, Yb étant plus volatil que Er (Boynton 1975).

#### Les fractionnements isotopiques de l'ytterbium dans les échantillons terrestres

Les fractionnements isotopiques de l'ytterbium dans les échantillons terrestres sont liés à son degré d'oxydation dans les processus de fusion partielle, la cristallogénèse du grenat joue un rôle important.

La figure S5, dans le supplément électronique de l'article, montre que l'ytterbium est moins abondant dans les chondrites que dans les échantillons magmatiques planétaires. Ceci reflète le caractère lithophile des terres rares pendant la différenciation du noyau. La corrélation négative observée entre  $\delta Yb$  et Yb peut provenir de la cristallisation des objets planétaires fondus ou de la fusion des objets solides à l'équilibre solide/liquide. Une première possibilité est que Yb soit compatible et enrichi en isotopes lourds dans le liquide avec un coefficient de partage solide/liquide  $D_{Yb} > 1$  et un coefficient de fractionnement isotopique  $\alpha_{Yb} < 1$ . Une autre possibilité est que Yb soit incompatible et que le liquide soit enrichi en isotopes légers avec  $D_{Yb} < 1$  et  $\alpha_{Yb} > 1$ . La corrélation positive obtenue entre la composition isotopique de Yb et le rapport La/Yb des échantillons terrestres permet d'éliminer la deuxième hypothèse. En effet, les grenats de Beni Bousera, qui sont des résidus de fusion, sont isotopiquement légers alors que la kimberlite qui correspond à un liquide formé à partir d'un degré de fusion partielle faible est, elle, enrichie en isotopes lourds. Malgré le caractère incompatible des terres rares

généralement identifié dans la plupart des minéraux, le coefficient de partage grenat/liquide de Yb dans la littérature est positif ( $D_{Yb}=4$ , Johnson 1998, van Westrenen *et al.* 1999) ce qui correspond aux observations de ce travail.

La composition isotopique de Yb mesurée dans les grenats peut être liée à la présence  $Yb^{2+}$ , s'ajoutant à  $Yb^{3+}$  majoritairement présent, du fait des conditions particulièrement réductrices caractéristiques des grenats des roches ultrabasiques de Beni Bousera. De la même façon que pour le couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , la présence du couple  $Yb^{2+}/Yb^{3+}$  dans les processus de fusion partielle induit des fractionnements isotopiques (Dauphas *et al.* 2009, Williams *et al.* 2009). On peut même penser que ces couples sont liés et que les deux espèces de chaque couple se substituent dans les sites octaédriques et hexaédriques des grenats, Fe étant un élément majeur et Yb à l'état de trace. La composition isotopique de Yb dans les grenats de Beni Bousera est ainsi une combinaison du caractère plus incompatible de l'espèce  $Fe^{3+}$  par rapport à  $Fe^{2+}$  et d'une préférence des isotopes lourds de Yb pour les liaisons dures  $Yb^{3+}-O$ .

### La formation de la Lune à partir de vapeur

La composition isotopique de la plupart des échantillons lunaires est enrichie en isotopes légers par rapport aux chondrites, aux achondrites et aux basaltes terrestres. Les trois échantillons qui font exception sont le sol 64501 et les deux brèches 62295 et 68815. On peut penser que leurs compositions isotopiques en Yb sont dues à la contribution d'impacteurs après la formation de la Lune, au vu notamment de leurs concentrations élevées en iridium par rapport aux autres échantillons lunaires, et sachant qu'il a été estimé que la croûte lunaire était composée en partie de matériel chondritique accréte tardivement (Walker *et al.* 2004). La composition isotopique de la Lune par rapport à celle de la Terre, observée sur tous les autres échantillons, suggère que la Lune s'est condensée à partir de vapeurs isotopiquement fractionnées. Cette conclusion est un nouvel argument en faveur de la condensation de la Lune à partir de vapeur générée par un impact géant.

Le fractionnement isotopique d'éléments réfractaires peut être généré par l'expansion adiabatique de la vapeur formée par l'impact suivie de la condensation partielle du panache de vapeur (Pahlevan et Stevenson 2007, Pahlevan *et al.* 2011). Le refroidissement de la vapeur va favoriser la ségrégation des éléments volatils et réfractaires d'une part, et des isotopes légers et lourds d'autre part. On peut penser que dans le disque proto-lunaire composé de phases fondues et gazeuses, les premiers condensats très réfractaires et enrichis en isotopes lourds retombent sur la Terre et que la vapeur à partir de laquelle la Lune se condense, est enrichie en isotopes légers. Des modèles dynamiques (Thompson et Stevenson 1988, Machida et Abe 2004, Ward 2012) estiment en effet que les frictions entre les phases fondues et gazeuses dans le disque proto-lunaire peuvent favoriser la migration du liquide fondu vers l'intérieur du disque et celle de la vapeur vers l'extérieur, en dehors de la limite de Roche, limite à partir de laquelle la Lune peut s'accréter.

Il est possible que les différences de compositions isotopiques en Er et Yb, observées entre la Terre et la Lune, soient liées à la spéciation de Yb dans la vapeur du disque proto-lunaire. En effet, dans le cas du système Terre-Lune, les conditions oxydo-réductrices sont beaucoup moins réductrices que celles de la nébuleuse solaire (Schaefer et Fegley Jr. 2004b). Dès lors, on peut penser que, dans ces conditions oxydantes, Yb est également présent dans la vapeur sous forme YbO et pas exclusivement sous forme élémentaire comme il l'est dans la nébuleuse solaire, à la différence de Er essentiellement présent sous forme ErO (Boynton 1975, Davis et Grossman 1979). Des fractionnement isotopiques entre les espèces de valences différentes de Yb à l'état de gaz peuvent également être envisagés.

L'interprétation qui est faite ici sur le fractionnement isotopique de Yb pendant la condensation de la Lune a des implications potentielles sur la proportion relative des éléments lithophiles réfractaires, actuellement considérés comme chondritique dans les modèles de composition du manteau lunaire.

### La capture de neutrons thermiques par $^{167}\text{Er}$

La composition isotopique de Er dans les échantillons lunaires reflète une capture par  $^{167}\text{Er}$  des neutrons thermiques produits par le rayonnement cosmique galactique. La présence d'interaction entre les rayons cosmiques et le régolithe lunaire se traduisant par une capture de neutron par certains isotopes est bien connue, notamment pour le samarium et le gadolinium (Sands *et al.* 2001, Leya *et al.* 2003). On peut penser que l'utilisation nouvelle de cet élément, combinée à la gamme des éléments déjà étudiés, permettra de mieux définir le spectre d'énergie des neutrons produits par les rayons cosmiques galactiques et arrivant sur la Lune. En effet, une résonance de la section efficace de  $^{167}\text{Er}$  se situe à un niveau d'énergie que les sections efficaces des autres éléments ne couvrent pas. Ce sujet fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la chapitre 4.

## 3.2 *Er and Yb isotope fractionation in planetary materials*

Article accepté dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* en août 2012.

# Er and Yb isotope fractionation in planetary materials

Emmanuelle Albalat<sup>a</sup>, Philippe Telouk<sup>a</sup>, Francis Albarède<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard-Lyon 1, and CNRS, 69007 Lyon, France*

---

## Abstract

Terrestrial planets are depleted in volatile elements relative to solar abundances. Little is known, however, about volatility at the high temperatures relevant to asteroidal collisions and to the giant lunar impact. Although refractory rare-earth elements have overall similar crystallochemical properties, some differ in their temperatures of condensation from the nebular gas. This is the case for Yb, which condenses at ~1490 K and in the vapor is mostly in elemental form. By contrast, Er, largely present as ErO, condenses at ~1660 K. We analyzed the Er and Yb isotopic compositions in 33 terrestrial basalts, garnets, different classes of chondrites and achondrites, and lunar samples by MC-ICP-MS. The range of mass-dependent isotope fractionation is larger for Yb (0.43 ‰ per a.m.u.) than Er (0.23 ‰) isotopes. For terrestrial rocks, a positive correlation between  $\delta Yb$  and La/Yb suggests that the isotopic differences between Er and Yb can be accounted for by the presence of small fractions of Yb<sup>2+</sup>. Yb is isotopically heavy in kimberlite and light in garnets. Ytterbium behaves similarly to Fe, with Yb<sup>3+</sup> being more incompatible than the much less abundant Yb<sup>2+</sup>. In addition, the coexistence of divalent and trivalent sites in the garnet structure and the preference of heavy isotopes for stable bonds makes Yb in garnet isotopically light.

The deficit of heavy Yb isotopes in lunar basaltic samples relative to the Earth, chondrites, and eucrites provides new evidence that the Moon formed by the condensation of silicate vapor in the aftermath of the giant lunar impact. Separation of vapor from melt and of heavy from light isotopes is first expected during the adiabatic expansion of the initial vapor plume. Subsequently, friction between melt and gas tends to further enrich the Moon feeding zone in silicate vapor to compensate the inward migration of melt out of the pre-lunar disk. A major consequence of interpreting the present lunar data by vapor/melt segregation is that the relative abundances of refractory elements in the Moon are unlikely to be chondrite-like or even Earth-like.

Erbium isotope ratios in lunar samples reflect the capture of neutrons produced by galactic cosmic rays. The first resonance of <sup>167</sup>Er for neutron capture will help cover an energy range poorly covered by other nuclides.

**Keywords:** rare-earth elements; isotopes; redox; Moon; planets; terrestrial mantle; neutron capture

---

## 1. Introduction

The Earth and the Moon are depleted in lithophile volatile elements with respect to carbonaceous chondrites and the composition of the solar photosphere. This depletion is most conspicuous for elements with condensation temperatures below 1000 K (Lodders, 2003), such as noble gases, alkali elements, and other volatile elements such as S, Zn, and Cd. Impacts between planets and asteroids and, in particular, the giant lunar impact (Pahlevan and Stevenson, 2007, 2011), generate enough energy to cause widespread volatilization allowing subsequent condensation to fractionate the more refractory elements. Little is known about fractionation of these elements in the Earth and the Moon, and as was most clearly stated by O'Neill (1991), 'there is general agreement that the lithophile refractory elements are present in both the Earth's upper mantle and the Moon in chondritic ratios'. Jagoutz et al. (1979), however, used the correlation between Mg/Si and Al/Si to suggest that these ratios in the Earth are fractionated with respect to carbonaceous, ordinary, and enstatite chondrites. Likewise, O'Neill and Palme (2008) argued that the Fe/Mg ratio of the Earth may be different from that of the solar photosphere. The assumption of a chondritic Sm/Nd ratio for the Earth was also questioned by Caro

et al. (2008). It is now understood, mostly from the variation of nucleosynthetic anomalies of <sup>16</sup>O, <sup>54</sup>Cr, and <sup>50</sup>Ti (Trinquier et al., 2007, 2009), that the Solar Nebula brought together multiple, genetically unrelated components (e.g., Lodders, 2000; Warren, 2011; Fitoussi and Bourdon, 2012). Constraining refractory elements in planets by comparing chemical trends possibly inherited from early and even pre-solar heterogeneities may therefore produce questionable results.

This issue is a major concern for all comprehensive estimates of the composition of the bulk silicate Earth (e.g., Wänke and Dreibus, 1988; Anders and Grevesse, 1989; McDonough and Sun, 1995; Allègre et al., 1995; O'Neill and Palme, 2008; Javoy, 2010), which assume relative abundances of refractory lithophile elements similar to those of chondrites. This assumption also constitutes the basis for lunar composition models (O'Neill, 1991; Ganapathy and Anders, 1974; Dreibus et al., 1977; Taylor, 1980; Warren, 2005). In contrast to the Earth, most of the information on the interior of the Moon rests on magmatic rocks. Ultramafic rocks representative of the lunar mantle are not abundant enough to apply Jagoutz et al.'s (1979) major element ratio correlation scheme to the Moon.

The lack of refractory lithophile element fractionation during the high-temperature ( $T > 1400$  K) stages of Earth's accretion,

and in particular during the giant lunar impact, is, therefore, so far largely undocumented. The case of high-temperature, incomplete condensation can be made from heavy rare-earth elements (HREE) and their isotopes as these elements have very similar crystal chemistry but condensation temperatures different from the nebular gas (e.g., Boynton et al., 1975, 1989; Davis and Grossman, 1979). Ytterbium condenses from the vapor in metal form at 1490 K, whereas Er and Lu, which are in oxide form, condense at ~1660 K. Relevant to the condensation sequence, the oxidation state of Yb in natural materials must be considered, as the presence of Yb<sup>2+</sup> has been observed under reducing conditions in a variety of solid phases (Johnson, 1977), particularly synthetic garnets (Yang et al., 2002). Although the heavy atomic masses of the HREE do not allow for major isotopic fractionation, mass-dependent fractionation at the surface of nebular condensates should shed light on high-temperature volatility issues. Ytterbium isotope compositions in meteorites and terrestrial materials were obtained decades ago with the purpose of identifying mass-independent nucleosynthetic anomalies (McCulloch, 1977). Other studies of Yb isotopic compositions were motivated by the need for correcting isobaric interferences between <sup>176</sup>Lu, <sup>176</sup>Hf, and <sup>176</sup>Yb for <sup>176</sup>Lu-<sup>176</sup>Hf chronology (Blichert-Toft et al., 1997; Vervoort et al., 2004; Amelin and Davis, 2005). Finally, the metrological requirement to determine precise atomic weights led some authors to prepare isotopic mixtures gravimetrically to correct instrumental isotopic biases for Er (Chang et al., 1998) and Yb (De Laeter and Bukilic, 2006). Nevertheless, the range of mass-dependent fractionation of the HREEs remains largely unexplored. This work presents a first investigation of Er and Yb isotopic variability in terrestrial materials, meteorites, and lunar samples by multiple-collector inductively-coupled plasma mass-spectrometry (MC-ICP-MS). Instrumental mass bias was corrected for by combining standard-sample bracketing with an external isotopic reference (Marechal et al., 1999) and peak-stripping of isobaric interferences. We also measured Yb isotope compositions using double-spike and investigating error amplification, which is known to be an issue for this technique (Hamelin et al., 1985; Rudge et al., 2009).

## 2. Sample description

In order to establish a solar system reference, we analyzed six carbonaceous chondrites, Murchison (CM2), ALH 83108 (CO3.5), Allende (CV3), Sahara 00177 (CV3/4), NWA 5240 (CV3), and EET 92002 (CK4), four ordinary chondrites, Korrora Korrabes (H3, brecciated), Forest City (H5), Mezö-Madaras (L3.7), and NWA 987 35-6 (L3.8), and two enstatite chondrites, Sahara 97098 (EH3) and Indarch (EH4). Electronic Supplement Table S1 provides additional information on these samples and a detailed description and literature references can be found in the Metbase database (<http://www.metbase.de>) and in Grady and Graham (1998). The planetary samples include three eucrites (Millbillillie, Stannern, and Bouvante) and provide a magmatic reference. For terrestrial samples, we analyzed a mid-ocean ridge basalt from the Mid-Atlantic Ridge

(RL-DR30), an ocean-island basalt from Reunion Island, Indian Ocean (Fournaise 986-251) (Pietruszka et al., 2009), and the Hawaiian basalt BHVO2, which is also a USGS reference material, and a 600 Ma old, exceptionally fresh, kimberlite sample from Greenland (Kim14) (Gaffney et al., 2007). In order to investigate fractionation in material relatively enriched in HREE, we also analyzed garnets from (a) garnet pyroxenite layers in the 20 Ma old, graphite-rich ultramafic intrusion of Beni Bousera, Morocco (Blichert-Toft et al., 1999; Kornprobst et al., 1990), (b) from a 32 Ma old ultra-high pressure eclogite from Dora Maira, Western Alps (Duchêne et al., 1997), and (c) supracrustals metamorphosed during the late Archean at Isua West Greenland (Blichert-Toft and Frei, 2001). Detailed mineralogical descriptions can be found in the cited references. Finally, we measured 10 lunar samples comprising four basalts (12002, 15597, 74275, and 75055), the ‘orange soil’ (74220), which is better described as pyroclastic glass (Heiken et al., 1974), two soils (14163 and 64501), a norite (78236), and two breccias (62295 and 68815).

## 3. Analytical techniques

### 3.1. Sample digestion and chromatographic separation

Chondrites and garnets from Dora Maira and Isua were roughly crushed with a stainless steel pestle. Only meteorite fragments free of fusion crust were analyzed. Sampling size was chosen as a function of sample availability and expected REE contents (Electronic Supplement Table S1). Whole-rock chips were powdered in an agate mortar and dissolved under pressure in a 3:1 mixture of concentrated HF-HNO<sub>3</sub>. Although all the samples analyzed may be considered free of mineral phases rich in HREE, such as zircon or baddeleyite, we dissolved the samples at high temperature. Blichert-Toft et al. (2004) and Mahlen et al. (2008) suggest that, for REE studies, Parr bomb dissolution is to be preferred to hotplate dissolution. In contrast to these studies, the present work does not involve sample-spike equilibration, which is the major incentive for using Parr bombs. In addition, little isotope fractionation is expected between minerals at the high temperatures at which they crystallized. Several 6 ml vials Savillex were placed in a large PFA container filled with water and put in an oven at 160°C for 48h to one week for refractory samples. The first advantage of this “double enclosure” approach is to minimize the pressure gradient between the dissolution vessel and the outer medium and therefore to avoid cross-contamination between samples (Boyet et al., 2003). A second advantage is the rather high temperatures that can be reached without significant loss of acids from the inner vessel. Although the duration of the digestion is long, we could simultaneously dissolve 16 samples of 200 mg each per container under high-pressure and high-temperature conditions. All the garnets analyzed were fully dissolved in < 48h with no apparent residue.

After evaporation to dryness, samples were taken up in ~10 ml of 6M HCl and a few drops of concentrated HClO<sub>4</sub> were added to decompose the fluorides formed during the attack. The dry residues were treated three times with 6M HCl to remove

perchlorates, then diluted with distilled water to a volume adjusted to sample size (typically 1 liter for 1g samples and 250 ml for the rest) and iron content.

Natural iron is present in great abundance in all the samples analyzed here. Entrainment of the REEs by hydroxide precipitation therefore is a straightforward procedure to concentrate these elements (Goldberg et al., 1963). Iron hydroxides were precipitated by the addition of a 25% ammonia solution. At a pH of 6, precipitation of Mg and Ca hydroxides remains minimal. The use of borosilicate containers, instead of plastic bottles, limits the adsorption of REEs onto inner walls. The solutions were shaken and left to clarify for two days. The solid hydroxides were separated from the supernatant by centrifugation (10 min at 5000 rpm), repeatedly washed with distilled water to remove remaining ammonia, centrifuged, and finally re-dissolved in 10 ml of 6M HCl. The supernatant was analyzed by ICP-MS and found to contain less than 1 percent of the original REE content.

The resulting solutions were run through Bio-Rad columns filled with 20 ml 100-200 mesh AG1-X8 anion-exchange resin in chloride form to separate iron from the others elements. The REEs were eluted with 60 ml of 6M HCl. Iron was eluted with an additional 80 ml of 0.4 M HCl, recombined with the supernatant, and precipitation of hydroxides repeated to improve the yield. This second stage allowed quantitative scavenging of the REEs. Further purification from the remaining matrix elements (Cr, Mg, Al, Ti, etc) was achieved on cation-exchange columns. The solutions were loaded in 1 ml 2.5M HCl onto 2 ml Bio-Rad Poly-Prep columns filled with 200-400 mesh AG50-X8 cation-exchange resin in chloride form previously cleaned and conditioned with 10 ml 2.5M HCl. Immediately prior to sample loading, 60  $\mu$ l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added to the solution to allow for complete elution of Ti and Cr with the matrix (Blichert-Toft et al., 1997). Major elements were eluted with 9 ml 2.5M HCl containing traces of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the REE fraction with 12 ml 6M HCl. For lunar samples, which contain large concentrations of Ti and Cr, the resin volume was increased to 5 ml, the column rinsed with 20 ml 2.5M HCl plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the REEs eluted with 30 ml 6M HCl.

The REEs were divided into two groups by reverse-phase extraction chromatography on HDEHP-coated teflon beads (Altech T-Port-F 80 mesh) using HCl as the eluent (Cerrai and Testa, 1963). The beads were packed in quartz tubes of 0.7 cm internal diameter, and 6 cm length. The teflon bed was capped with a few mm of anion-exchange resin (100-200 mesh AG1-X8) in order to prevent disturbances of the surface by the solutions entering the bed. The REEs were loaded in 1 ml 1.5 M HCl. The light REEs were eluted with 7 ml 1.5 M HCl and the HREEs (plus Y) with 26 ml 6 M HCl. The proportion of the REEs present in each of the two fractions is shown in Electronic Supplement Table S2. The HREE solutions were dried down until analysis by MC-ICP-MS. The HREE blank of the total digestion and purification procedure was better than 0.15 ng, which is  $\leq$  1 per mil of the amount of element analyzed. The yield was better than 95% for all samples.

Following chemical separation, the HREE solutions were scanned. Y/Er ratios are  $\sim$ 8, while ratios of all other elements

relative to Er are  $<1/50$ . We checked that chemical processing introduced no spurious isotope fractionation and that the yield was adequate by adding large amounts of standard Er and Yb to Korra-Korrabes aliquots before dissolution (see sample KREE in green Table 1). The matrix influence due to Y was evaluated by regularly running HREE standard with Y added in proportions similar to those found in natural samples (see HREE+Y in Table 1). It was found that Er and Yb isotope compositions are statistically indistinguishable from those in the original standard solutions for both kinds of experiments.

Sample concentrations, column calibrations, and yield determinations were carried out on an Agilent 7500 CX operated in He collision-cell mode.

### 3.2. Analysis by sample-standard bracketing with an external Gd standard.

The samples were analyzed on a Nu Instrument MC-ICP-MS Nu Plasma 1700 at ENS Lyon, a mass-spectrometer with a 1700 mm radius analyzer, equipped with 16 Faraday collectors (see Yang 2009). Although, in principle, the dispersion allows masses 154 to 180 to be measured, the presence in the collector array of ion counting devices prevents the simultaneous measurement of <sup>173</sup>Yb, <sup>176</sup>Yb, and <sup>166</sup>Er. The mass spectrometer was therefore operated in dynamic mode with two cycles at a mass resolution of 1000 (Electronic Supplement Fig. S1). Samples were introduced through a Desolvation Nebuliser System (DSN-100), which increases the ionization efficiency by a factor of  $\sim$ 10 and reduces the formation of oxides from 2-3 percent in wet plasma conditions to 0.05-0.09 percent in the resulting dry plasma. Erbium and Yb isotope compositions were first measured simultaneously using a combination of standard bracketing and external normalization. An in-house standard solution of HREE was prepared to match sample compositions in the form of mixtures of elemental Alfa Aesar-JMC standard solutions of equally concentrated Er, Yb, and Dy, and of a factor of ten less concentrated Lu, Tm, and Ho. The use of an external element to monitor and correct for instrumental mass fractionation on another element is well established. Marechal et al. (1999) showed that precision is further improved by bracketing samples with standards. Copper and Zn isotopic compositions can be measured to a precision of better than 40 ppm. White et al. (2000) demonstrated that instrumental mass fractionation of Pb on MC-ICP-MS can be controlled by adding Tl to the Pb sample solutions. Here, Gd was added both to the Gd-free sample and to the standard solutions, and used as an external standard to correct for instrumental mass fractionation. Mass fractionation correction using the Gd external standard in the same run as the sample is particularly effective for accounting for potential matrix effects in addition to the instrumental mass bias. We ensured that the mass-dependent bias due to Y, which is not separated from the HREE by the present chemical procedure, is efficiently corrected in this way (HREE+Y).

The Er and Yb data were corrected with an exponential law using as the fixed reference value <sup>160</sup>Gd/<sup>158</sup>Gd = 0.87863. This value was obtained by TIMS in total evaporation mode (Dubois et al., 1992) and can be considered reasonably robust (Isnard et al., 2005). The Faraday-cup collector configuration allowed



measurement of  $^{156}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ , and  $^{160}\text{Gd}$  (Electronic Supplement Fig. S1). Instrumental mass bias was corrected for using  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  because the isotopes involved are the most abundant and little interfered. The external instrumental reproducibility is estimated from 91 analyses of the standard HREE solution doped with Y (HREE + Y) measured over two years and is 70 ppm per amu at the  $2\sigma$  level for Er and 50 ppm for Yb.

In addition to Er and Yb, samples contain some Dy (30%) and all of the Lu (100%), both of which generate isobaric interferences (Electronic Supplement Table S2 and Fig. S1). The Gd added to correct the instrumental mass bias also produces oxides in the Er-Yb mass range which must also be corrected. Isobaric corrections were calculated by peak-stripping of the composite signal at each mass (e.g., Albarède, 1995). Natural mass-dependent fractionation and analytical mass bias were handled by the same exponential law. Corrections are broken down into four steps and illustrated in Fig. S2. The relevant equations are presented in Supplemental Text1, which also discusses the effect of neutron capture on the correction scheme.

### 3.3. Double-spike isotope analysis

To validate the sample-standard bracketing results, we also measured Yb isotope compositions by using a 171-173 double-spike. A double-spike solution was prepared from  $^{171}\text{Yb}$  and  $^{173}\text{Yb}$ , two isotopes left free of interferences after chemical separation. This solution meets the requirements of optimal error propagation (Rudge et al., 2009). The two commercial ‘mono-isotopic’ spikes  $^{171}\text{Yb}$  and  $^{173}\text{Yb}$  are identical to those used in Rudge et al.’s simulations and were bought in oxide form from the Oak Ridge National Laboratories. The spike proportions in the double-spike solution, 60% of  $^{171}\text{Yb}$  and 40% of  $^{173}\text{Yb}$  spikes, and the spike/sample ratio of 60/40 (wt%) used were also similar to those recommended by Rudge et al. (2009). Although the principles of the method, the solution to the double-spike equations, and error propagation are reasonably well known, we took advantage of the four masses between 171 and 174 being free of interferences (for all practical purposes the samples contain no  $^{174}\text{Hf}$ ). For standards, we also generalized the existing methods to an original least-square solution (see Supplemental Text2) which also includes masses 168, 170, and 176. Double-spike Yb isotopes were made in static mode on the Nu 1700. As shown by Eqn. 8 of Supplemental Text 2, the double-spike equations themselves do not provide absolute fractionation factors  $\beta$  but differences of fractionation factors, e.g.,  $\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{sp}}$  and  $\beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sp}}$ , where ‘sple’, ‘sp’, and ‘mix’ stand for sample, spike, and mixture, respectively. This reflects that the true isotope composition of the spike is assumed and not independently known. The advantage of MC-ICP-MS is that both  $\beta_{\text{mix}} - \beta_{\text{sp}}$  and  $\beta_{\text{sple}} - \beta_{\text{sp}}$  can also be estimated by standard-sample bracketing. The isotope composition of the spike can therefore be fractionated until both double-spike and sample-standard bracketing provide identical results, which can be achieved by a simple normalization of the isotope composition of Yb in the spike using that of the standard. In this sense, we claim that the solution obtained in this way is unique and does not depend on the fractionation factor

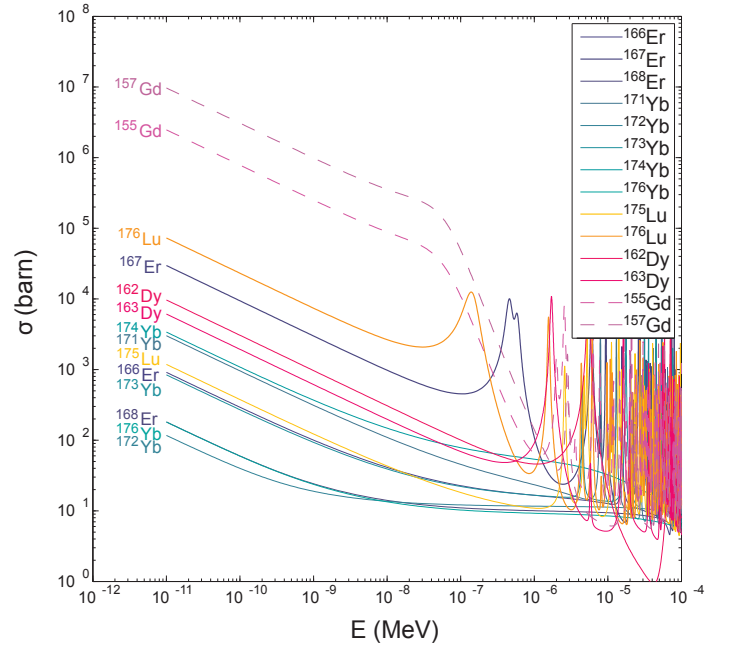


Figure 1: Cross-sections for absorption of thermal and epithermal neutrons by some nuclides referred to in the text (<http://www.nndc.bnl.gov/sigma/>).

$\beta_{\text{sp}}$ . The range of Yb isotope variations observed in planetary samples further suggests that the variability of isotope compositions proposed in the literature for Yb standards may be largely due to analytical issues. Erbium from the HREE fractions has only two un-interfered isotopes (166 and 167) and is therefore not amenable to reliable double-spike analysis.

## 4. Results

REE concentrations are not the focus of the present work and are only provided as background information in Electronic Supplement Table S3 and Fig. S3. They are consistent with literature results (see Table S1 for references). The isotopic data obtained by standard-sample bracketing are given in parts-per-1000 deviations per amu with respect to the in-house Er and Yb standard solutions. Table 1 shows that, except for seven lunar samples, fractionation is mass-dependent within error bars for both Er and Yb. For all normal samples, it is therefore appropriate to describe mass fractionation using one single parameter per element,  $\delta\text{Er}$  and  $\delta\text{Yb}$ , which are the average values of parts-per-1000 deviations per amu from the standard for each isotopic ratio. Even though, for the sake of correcting GdO isobaric interferences on Yb, the assumption is made that isotope fractionation is mass dependent for any couple of isotopic ratios ( $^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  combined with any of the ratios  $^{171}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ,  $^{174}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ , or  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ), the fractionation factors estimated by using any of these three couples are indistinguishable within error. For lunar samples, we neglected neutron capture by all Er isotopes except for  $^{167}\text{Er}$ , which has a noticeably large cross-section (Fig. 1). The  $\delta\text{Er}$  value corrected for neutron capture is found by solving simultaneously the conservation equation for capture  $d^{167}\text{Er} + d^{168}\text{Er} = 0$  and the mass

Table 1. Isotope compositions of the samples analyzed in this work. The delta values are expressed in permil per unit of mass difference with respect to mass 166 (Er) and 172 (Yb) using In-house standard solution. For  $\delta^{171}\text{Yb}$ , the ratios used for GdO corrections are 171Yb/172Yb (a), 174Yb/172Yb (b), and 176Yb/172Yb (c).

Samples <sup>1</sup>	n <sup>2</sup>	ERBILIUM					YTTERBIUM												
		g <sup>167</sup> Er	2sd/1n	g <sup>168</sup> Er	2sd/1n	δEr <sup>1</sup>	2sd/1n	g <sup>171</sup> Yb	2sd/1n	g <sup>172</sup> Yb a	2sd/1n	g <sup>173</sup> Yb b	2sd/1n	g <sup>174</sup> Yb c	2sd/1n	g <sup>175</sup> Yb	2sd/1n	δYb <sup>1</sup>	2sd/1n
METEORITES																			
CHONDRITES CARBONEES																			
Alende-1	2	0.011	0.008	0.025	0.046	0.018	0.014	0.172	0.030	0.175	0.031	0.168	0.037	0.171	0.064	0.169	0.036	0.175	0.065
Alende-2	2	-0.005	0.005	0.020	0.008	0.008	0.002	0.194	0.052	0.197	0.053	0.202	0.055	0.199	0.047	0.203	0.055	0.204	0.048
Alende-3	2	0.058	0.028	0.068	0.045	0.063	0.037	0.286	0.013	0.290	0.013	0.283	0.020	0.275	0.005	0.285	0.020	0.281	0.005
Alende-4	2	0.093	0.024	0.086	0.029	0.090	0.027	0.190	0.004	0.194	0.004	0.197	0.003	0.186	0.006	0.198	0.003	0.190	0.006
Alende-5	3	0.077	0.055	0.063	0.089	0.070	0.066	0.157	0.048	0.159	0.049	0.154	0.050	0.152	0.056	0.155	0.050	0.156	0.057
Murchison	3	0.141	0.041	0.146	0.032	0.143	0.036	0.285	0.030	0.300	0.030	0.303	0.028	0.287	0.031	0.305	0.029	0.294	0.032
Murchison-2	4	0.025	0.022	0.006	0.011	0.017	0.013	0.214	0.030	0.218	0.030	0.216	0.029	0.214	0.038	0.217	0.029	0.219	0.038
Salama0177-2	1	0.004	0.055	0.008	0.089	0.007	0.066	0.183	0.048	0.197	0.049	0.178	0.050	0.182	0.056	0.179	0.050	0.186	0.057
Salama0177-3	4	0.000	0.031	0.008	0.010	0.004	0.020	0.251	0.015	0.255	0.015	0.249	0.013	0.240	0.023	0.251	0.013	0.245	0.024
NWA5340	3	0.052	0.044	0.039	0.061	0.045	0.051	0.155	0.012	0.157	0.013	0.151	0.014	0.152	0.018	0.152	0.014	0.154	0.017
NWA5340	2	0.027	0.005	0.028	0.045	0.028	0.025	0.222	0.045	0.226	0.046	0.198	0.003	0.274	0.021	0.200	0.003	0.281	0.021
ALH83108	3	0.035	0.012	0.032	0.010	0.034	0.008	0.208	0.029	0.212	0.030	0.202	0.026	0.199	0.031	0.204	0.026	0.206	0.029
EET92002	5	0.065	0.019	0.053	0.033	0.063	0.053	0.261	0.025	0.266	0.026	0.258	0.025	0.256	0.029	0.260	0.025	0.263	0.032
EET92002-2	3	0.005	0.020	0.001	0.028	0.003	0.022	0.145	0.027	0.147	0.027	0.142	0.032	0.138	0.039	0.143	0.032	0.141	0.040
ORDINARY CHONDRITES																			
NWA98-35-6	4	0.103	0.031	0.110	0.025	0.106	0.027	0.313	0.025	0.319	0.025	0.313	0.021	0.302	0.026	0.315	0.021	0.309	0.027
FresnoCity	3	0.106	0.029	0.125	0.015	0.115	0.022	0.152	0.006	0.155	0.007	0.147	0.003	0.153	0.018	0.148	0.003	0.156	0.018
MezOndaras	4	0.038	0.023	0.059	0.023	0.048	0.023	0.286	0.020	0.291	0.020	0.285	0.014	0.288	0.012	0.287	0.014	0.295	0.012
Korra Koribis	2	0.065	0.056	0.075	0.017	0.070	0.019	0.215	0.007	0.219	0.008	0.221	0.010	0.217	0.006	0.222	0.010	0.222	0.006
ENSTATITE CHONDRITES																			
Indurich	3	0.066	0.045	0.071	0.043	0.068	0.043	0.367	0.029	0.373	0.029	0.363	0.043	0.365	0.052	0.366	0.043	0.374	0.053
Salama97098	2	0.036	0.069	0.055	0.018	0.046	0.044	0.200	0.004	0.203	0.004	0.177	0.067	0.168	0.067	0.178	0.067	0.172	0.069
Salama97098-2	2	0.094	0.024	0.142	0.026	0.118	0.025	0.297	0.038	0.302	0.039	0.309	0.044	0.295	0.051	0.311	0.045	0.302	0.052
Salama97098-3	1	0.114	0.055	0.143	0.089	0.128	0.066	0.165	0.046	0.168	0.049	0.171	0.050	0.174	0.056	0.172	0.050	0.178	0.057
ACHONDRITES																			
Bovine	5	0.054	0.016	0.057	0.015	0.055	0.015	0.244	0.025	0.248	0.026	0.235	0.030	0.233	0.040	0.237	0.030	0.239	0.041
Simen	4	0.045	0.018	0.070	0.023	0.057	0.027	0.216	0.016	0.220	0.016	0.213	0.014	0.208	0.017	0.215	0.014	0.213	0.018
Milhillite	3	-0.003	0.022	0.008	0.021	0.003	0.022	0.197	0.039	0.200	0.039	0.190	0.043	0.196	0.046	0.191	0.043	0.201	0.047
Milhillite-2	4	0.054	0.005	0.036	0.012	0.045	0.012	0.300	0.033	0.305	0.033	0.287	0.037	0.288	0.040	0.289	0.037	0.295	0.041
TERRESTRIAL SAMPLES																			
GARNETS																			
Ben Boussen MS.101Gt	17	0.103	0.015	0.094	0.015	0.098	0.015	0.056	0.015	0.057	0.016	0.055	0.015	0.049	0.016	0.055	0.015	0.050	0.016
Ben Boussen MS.367Gt	9	0.064	0.018	0.081	0.031	0.072	0.022	-0.056	0.019	-0.057	0.019	-0.061	0.023	-0.074	0.024	-0.061	0.023	-0.075	0.024
Ben Boussen MS.214Gt	16	0.034	0.017	0.039	0.017	0.036	0.016	-0.034	0.015	-0.035	0.015	-0.036	0.016	-0.037	0.018	-0.036	0.016	-0.038	0.019
DordMara	11	0.048	0.017	0.033	0.014	0.040	0.015	0.234	0.027	0.238	0.027	0.234	0.027	0.233	0.030	0.236	0.028	0.238	0.031
Greenland	7	0.105	0.017	0.102	0.020	0.103	0.018	0.330	0.014	0.336	0.014	0.332	0.012	0.339	0.013	0.334	0.012	0.347	0.013
Greenland-2	1	0.120	0.055	0.106	0.089	0.113	0.066	0.339	0.046	0.345	0.049	0.331	0.050	0.346	0.056	0.333	0.050	0.354	0.057
BASALTS																			
BHVO2	10	0.041	0.029	0.048	0.046	0.044	0.022	0.209	0.034	0.212	0.034	0.212	0.031	0.215	0.032	0.214	0.031	0.219	0.033
Fournaise	10	0.043	0.027	0.035	0.022	0.051	0.033	0.220	0.017	0.224	0.018	0.223	0.017	0.226	0.020	0.225	0.017	0.231	0.021
Fournaise-2	6	0.073	0.043	0.087	0.031	0.080	0.036	0.203	0.049	0.206	0.050	0.202	0.051	0.194	0.057	0.204	0.051	0.199	0.058
RDC90	3	0.011	0.060	0.003	0.061	0.007	0.061	0.156	0.024	0.158	0.024	0.160	0.009	0.160	0.009	0.161	0.009	0.163	0.009
KIMBERLITE																			
Kimberlite 14	8	0.063	0.024	0.060	0.027	0.061	0.025	0.304	0.028	0.309	0.029	0.303	0.028	0.323	0.030	0.306	0.028	0.330	0.031
CLINOPIROXENE																			
Cpx from San Carlos Lherz	1	0.130	0.055	0.129	0.089	0.130	0.066	0.133	0.048	0.136	0.049	0.132	0.050	0.123	0.056	0.133	0.050	0.126	0.057

fractionation equation  $\delta^{168}\text{Er} = 2\delta^{167}\text{Er}$ . Table 2 reports the Yb isotope composition of our in-house standard. The novelty of these results lies in the use of double-spike and least-squares. In Electronic Supplement Fig. S4, the present data are plotted together with literature compositions, most of them measured by thermal-ionization mass spectrometry and the rest by MC-ICP-MS. The present data are isotopically lighter than most literature data. It is not known whether this is due to the internal standardization of the ratios used by different groups or to the processing of the pure REE metals used to produce commercial standard material.

The Yb isotope compositions of five samples analyzed by double-spike using masses 171 and 173 and the data obtained by sample-standard bracketing are consistent with those measured by external normalization and sample-standard bracketing, but the internal precision on individual double-spike runs ( $> \pm 100$  ppm per a.m.u.) is large with respect to the range of isotopic variations (Table 3). These less precise data will hence not be discussed any further.

Figure 2 shows the overall extent of Er and Yb isotope fractionation in planetary materials. On average, Yb fractionates twice as much as Er. Planetary rocks define a tight range of results ( $0.23\text{‰}$  for Er and  $0.43\text{‰}$  for Yb). Light Yb (by  $0.2\text{‰}$ ) is found in terrestrial garnets and in most lunar samples. Erbium in the pyroclastic glass 74220 is slightly heavier than in the rest of the samples. Although Er isotope fractionation is consistently mass-dependent in terrestrial samples and meteorites, mass-independent effects due to the secondary neutrons produced by the galactic cosmic rays are visible for seven lunar samples. The plot of  $\delta^{168}\text{Er}$  vs  $\delta^{167}\text{Er}$  (Fig. 3) illustrates the capture of neutrons by  $^{167}\text{Er}$  to produce  $^{168}\text{Er}$ . In the same samples, the observation that  $\delta^{176}\text{Yb} \leq \delta^{171}\text{Yb} \sim \delta^{174}\text{Yb}$  indicates an overcorrection of  $^{176}\text{Lu}$ , which will be discussed in Section 5.3.

We also tested the correlation between Yb isotope compositions and the La/Yb ratio, which is a well-known indicator of melting regimes and mineralogical compositions during melting (Fig. 4), and found that Beni Bousera garnets tend to have low  $\delta\text{Yb}$  and La/Yb, whereas low-degree melts such as the kimberlite and oceanic island basalts tend to have opposite characteristics.

	Double spike		Sample-standard bracketing	
	$\delta\text{Yb}$	2sd (internal)	$\delta\text{Yb}$	2sd/ $\sqrt{n}$
75055-illmenite basalt	-0.06	0.10	-0.024	0.017
12002-olivine Basalt	-0.05	0.10	-0.017	0.022
15597-pigeonite Basalt	-0.09	0.10	-0.020	0.036
78236-norite	-0.06	0.10	-0.062	0.036
Cpx from San Carlos Lherz	-0.09	0.24	0.131	0.050

Table 3. Comparison of Yb isotopic composition of 5 samples analysed in this work using double-spike and sample-standard bracketing with external isotopic reference method. The delta values are expressed in permil per unit of mass difference with respect to the in-house standard solution.

Samples <sup>1</sup>	n <sup>2</sup>	ERBIUM						YTTERBIUM													
		$\delta^{167}\text{Er}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{168}\text{Er}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta\text{Er}^3$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{171}\text{Yb}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{172}\text{Yb a}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{173}\text{Yb b}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{173}\text{Yb c}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{174}\text{Yb}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta^{175}\text{Yb}$	2sd/ $\sqrt{n}$	$\delta\text{Yb}^3$	2sd/ $\sqrt{n}$
<b>LUNAR SAMPLES</b>																					
14163 - soil 14 <sup>4</sup>	35	-0.182	0.017	0.193	0.017	0.081	0.017	-0.041	0.015	-0.042	0.015	-0.050	0.014	-0.072	0.015	-0.050	0.014	-0.074	0.016	-0.046	0.015
64501 - soil 16	5	-0.280	0.015	0.193	0.040	0.058	0.032	0.244	0.015	0.248	0.015	0.237	0.017	0.212	0.027	0.239	0.017	0.217	0.027	0.242	0.016
74220 - orange soil	5	0.177	0.038	0.191	0.048	0.184	0.043	0.019	0.036	0.019	0.037	0.024	0.040	0.008	0.041	0.024	0.040	0.009	0.042	0.021	0.038
<b>BASALTS</b>																					
74275-oriented ilmenite bas.	19	0.092	0.015	0.118	0.025	0.105	0.019	0.077	0.017	0.078	0.017	0.078	0.017	0.072	0.020	0.079	0.017	0.073	0.020	0.078	0.017
15597-pigeonite basalt	14	-0.196	0.018	0.022	0.018	-0.043	0.018	-0.015	0.037	-0.015	0.037	-0.024	0.035	-0.032	0.037	-0.024	0.036	-0.033	0.038	-0.020	0.036
75055-illmenite basalt	17	-0.106	0.018	-0.029	0.013	-0.052	0.014	-0.020	0.017	-0.020	0.017	-0.027	0.017	-0.034	0.019	-0.027	0.017	-0.035	0.020	-0.024	0.017
12002-olivine basalt	14	-0.074	0.019	0.028	0.013	-0.002	0.014	-0.016	0.021	-0.017	0.021	-0.018	0.023	-0.017	0.025	-0.018	0.023	-0.017	0.025	-0.017	0.022
<b>BRECCIAS</b>																					
62295 - impact breccia	13	-0.194	0.019	0.167	0.012	0.059	0.013	0.133	0.016	0.135	0.016	0.127	0.017	0.111	0.021	0.127	0.017	0.113	0.022	0.131	0.016
68815 - glassy breccia	11	0.088	0.013	0.085	0.012	0.087	0.012	0.166	0.017	0.169	0.017	0.161	0.018	0.152	0.019	0.162	0.018	0.156	0.020	0.164	0.017
<b>NORITE</b>																					
78236-norite	11	-0.108	0.018	0.093	0.016	0.033	0.016	-0.059	0.036	-0.060	0.037	-0.065	0.036	-0.078	0.036	-0.065	0.036	-0.080	0.037	-0.082	0.036
<b>STANDARD DOPED SAMPLE</b>																					
KREE	6	0.021	0.036	0.034	0.037	0.027	0.036	0.005	0.013	0.005	0.014	0.009	0.014	-0.002	0.013	0.009	0.014	-0.002	0.014	0.004	0.013
<b>STANDARD</b>																					
HRE-Y	n	$\delta^{167}\text{Er}$	2sd	$\delta^{168}\text{Er}$	2sd	$\delta\text{Er}$	2sd	$\delta^{171}\text{Yb}$	2sd	$\delta^{172}\text{Yb a}$	2sd	$\delta^{173}\text{Yb b}$	2sd	$\delta^{173}\text{Yb c}$	2sd	$\delta^{174}\text{Yb}$	2sd	$\delta^{175}\text{Yb}$	2sd	$\delta\text{Yb}$	2sd
	91	-0.022	0.055	-0.030	0.089	-0.026	0.066	0.016	0.048	0.016	0.049	0.016	0.050	0.016	0.056	0.016	0.050	0.017	0.057	0.016	0.050

	$^{168}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{170}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{172}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{174}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	$^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$
value	0.0079620	0.189641	0.888976	1.357363	1.973494	0.788368
2s	0.0000005	0.000006	0.000020	0.000015	0.000021	0.000026
2rsd (ppm)	59	33	22	11	11	33

Table 2. Isotopic composition of Yb of Alpha Aesar standard solution 22800/1-0294B measured by MC-ICP-MS by the double-spike technique.

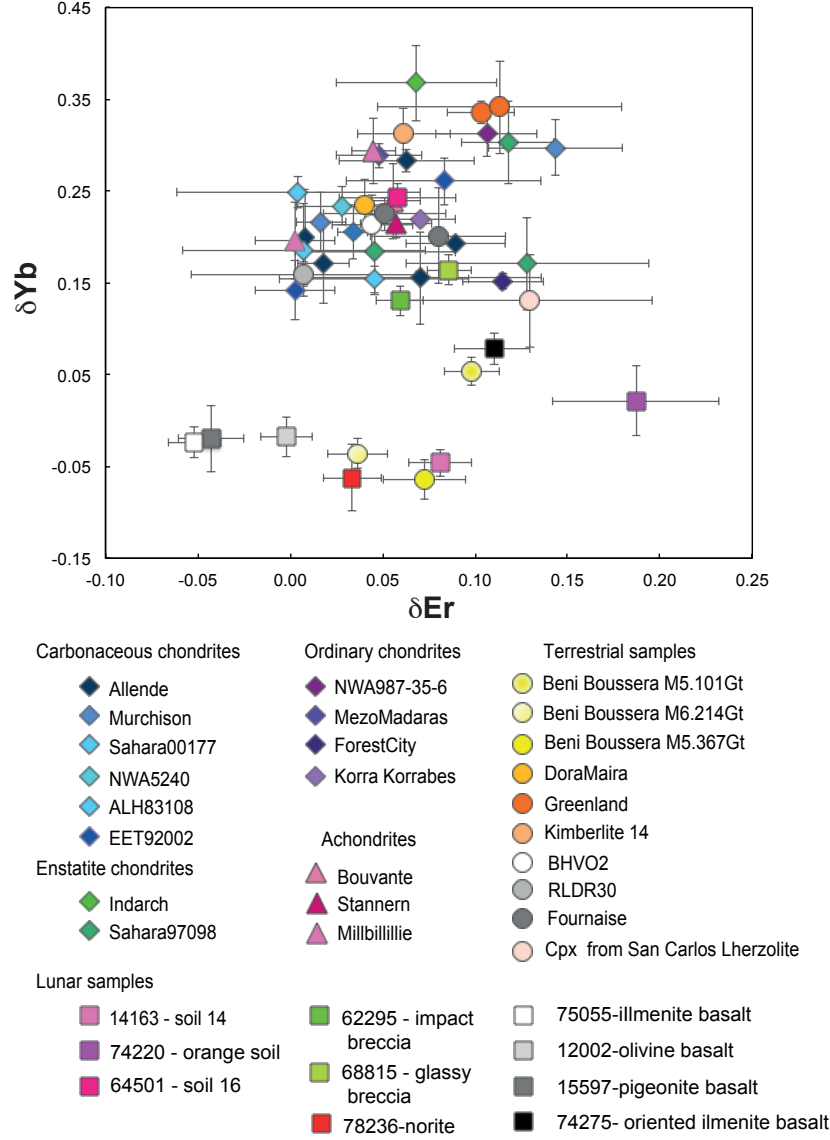


Figure 2: Isotopic variability of Er and Yb in terrestrial and other planetary samples. The symbol  $\delta$  refers to deviations in parts per mil per unit of mass difference of isotopic ratios with respect to the in-house reference standard solutions. Note the smaller isotopic variability of Er with respect to that of Yb. Isotopically light Yb in lunar basalts may represent a signature of condensation of the Moon from silicate vapors produced during the giant lunar impact.

## 5. Discussion

Although the present investigation is largely exploratory, some first-order features of Er and Yb isotope geochemistry can be identified. The main points standing out from the results section concern the causes of Yb isotope fractionation, the light Yb isotope compositions of lunar samples, and the neutron capture

effects observed on Er in lunar samples.

### 5.1. Crystal chemistry of Yb isotope fractionation

The negative correlation observed between  $\delta\text{Yb}$  and Yb (Figure S5) may result either from the crystallization of a planetary melt or from the melting of a planetary solid with solid-

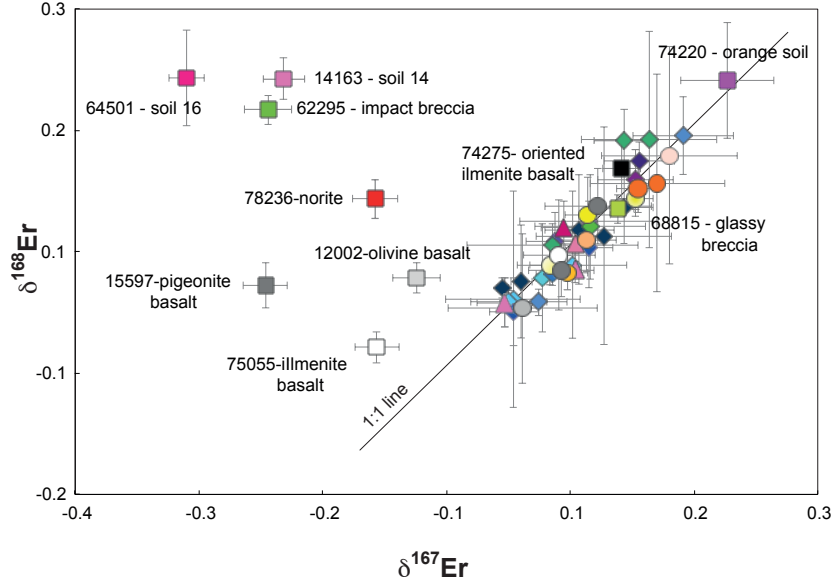


Figure 3: The +1.0 slope of the correlation between  $\delta^{167}\text{Er}$  and  $\delta^{168}\text{Er}$  observed for all but a few lunar samples indicates that the small fractionation of Er isotopes is mass-dependent. Mass fractionation is reported in parts per mil per unit of mass difference. The lunar samples are displaced above the mass-fractionation line as a result of neutron capture by  $^{167}\text{Er}$ . See Fig. 2 for symbol key.

liquid equilibrium. Although most REE are incompatible during melting of garnet-bearing lithologies, Yb is not (e.g., Hofmann et al., 1984), implying that the isotope fractionation coefficient per mass unit  $\alpha_{Yb} < 1$ . Ytterbium in samples corresponding to liquids formed by small degrees of melting (such as kimberlites, which are conspicuously enriched in light REEs) tends to be isotopically heavy. In contrast, Yb is isotopically light in Beni Bousera garnets. It is commonly accepted that, at least in the deepest part of the melting column, mid-oceanic ridge basalts (MORB) are in equilibrium with a garnet-bearing residue (Salters and Hart, 1989) and that high-temperature ultramafic intrusions such as Beni Bousera represent residues from melt extraction (Allègre and Turcotte, 1986). Even though the pairing of such samples is a formal exercise, a comparison of Yb concentrations in Beni Bousera garnets with those in the MORB sample RLDR30 suggests a garnet/liquid Yb partition coefficient of four, consistent with literature values (Hauri et al., 1994; Johnson, 1998; van Westrenen, 1999; van Westrenen et al., 2000). For  $D_{Yb} = 4$ , the correlation indicates that a value of  $\alpha_{Yb}$  of about 0.998 (0.2‰ fractionation) per mass unit is reasonable. The magmatic properties of the  $\text{Yb}^{2+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  pair mimic those of the  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  pair (Dauphas et al., 2009; Schoenberg and Blankenburg, 2006; Weyer et al., 2005; Williams et al., 2005, 2009) and the two redox pairs are expected to be coupled.

Fractionation of Yb isotopes between garnet and melt can be explained by a combination of the stability ('hardness') of the  $\text{Yb}^{3+}$ -O bond in the octahedral site (Luth et al., 1990; van Westrenen, 1999; van Westrenen et al., 2000) and the more incompatible character of  $\text{Fe}^{3+}$  with respect to  $\text{Fe}^{2+}$ . During melting, the reaction between the octahedral and dodecahedral sites

can be written



which corresponds to a  $K_D$  value

$$K_D = \frac{\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$$

It is assumed that  $\text{Yb}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  are hosted in the dodecahedral site X with eightfold coordination, while  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  are hosted in the octahedral site Y with sixfold coordination. The ionic radii are 1.14 ( $\text{Yb}^{2+}$ ), 0.92 ( $\text{Fe}^{2+}$ ), 0.868 ( $\text{Yb}^{3+}$ ), and 0.78 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) Å. Using Figure 1 in van Westrenen et al. (2000), we find that  $\text{Fe}^{3+}$  is more incompatible than  $\text{Fe}^{2+}$ , in contrast to  $\text{Yb}^{3+}$ , which is more compatible than  $\text{Yb}^{2+}$ . During melting, regardless of the oxidation state, the flux of the major element Fe must overwhelm that of the trace element Yb. The denominator of  $K_D$  increases, which forces the numerator to also increase in spite of the more incompatible character of  $\text{Yb}^{2+}$ . This indicates that residual garnet during melting undergoes a massive reduction of  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{2+}$ : Yb therefore moves from site Y to site X. During melting,  $\text{Fe}^{3+}$  is therefore preferentially lost to the melt and newly formed  $\text{Yb}^{2+}$  substitutes with  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , or  $\text{Ca}^{2+}$  in the X garnet dodecahedral site. Because of the smaller ionic radius and higher charges, the energy of  $\text{M}^{2+}$ -O bonds in site X (M being any metal) is much smaller than that of  $\text{M}^{3+}$ -O bonds in site Y. Heavier isotopes are preferentially fractionated into hard bonds, such as  $\text{M}^{3+}$ -O, because they vibrate at lower frequencies than the lighter isotopes and hence occupy lower energy levels. The loss of  $\text{Fe}^{3+}$  to melt creates an excess of Yb in soft bonds, and therefore leaves Yb in garnet isotopically light.

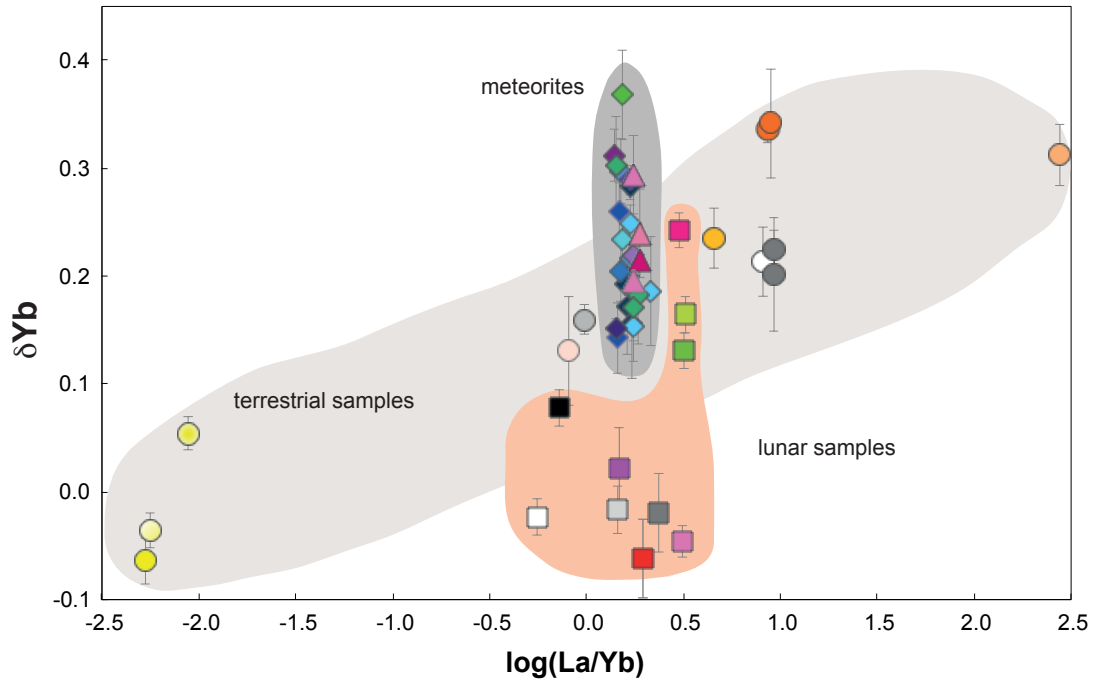


Figure 4: Plot of  $\delta Yb$ , in parts per mil per unit of mass difference, vs  $La/Yb$ . The positive correlation observed for terrestrial samples (grey shade) shows that liquids formed by small degrees of melting (e.g., kimberlite) tend to be isotopically heavy, whereas residual garnets are isotopically light. Incompatibility of Yb isotopes therefore increases with masses of isotopes. See Fig. 2 for symbol key.

### 5.2. Formation of the Moon from a fractionated vapor

The Yb isotope compositions of lunar basalts, norite 78236, and soil 14163 are up to 0.3‰ lighter than chondrites and terrestrial basalts. The two breccias 62295 and 68815 are intermediate and soil 64501 is nearly chondritic, which, as demonstrated by their high Ir contents (see Electronic Supplement Table S1 for references), is consistent with a contribution from impactors. Walker et al. (2004) estimated that up to 15% of the lunar crust consists of late-accreted chondritic material. The isotopically light Yb suggests that the Moon condensed from isotopically fractionated vapor. The present results hence may represent novel independent evidence that the Moon accreted by condensation of the vapor fraction formed by a major impact (Pahlevan and Stevenson, 2007).

Isotope fractionation of refractory elements may be caused by adiabatic expansion in the vapor produced during the lunar impact followed by partial condensation of the vapor plume. Gravitational (Jeans) escape of heavy elements is negligible regardless of the temperature. Cooling of the vapor cloud in the terrestrial gravity field clearly favors segregation between volatile and refractory elements on the one hand, and light and heavy isotopes on the other hand. It can be speculated that in the aftermath of the giant lunar impact, the first highly refractory condensates enriched in heavier isotopes fell back onto the Earth and that the lunar disk was correspondingly enriched in residual isotopically light vapor.

This effect of expansion is amplified by the dynamics of the lunar disk as described by Thompson and Stevenson (1998) and Ward (2012). Tidal friction quickly heats the debris left by the impact within the Roche limit, which is the internal boundary

of the lunar feeding zone, and vaporizes the disk to a large extent. Radiative cooling of this vapor results in condensation onto the equatorial plane and the disk becomes zoned (Machida and Abe, 2004) (Fig. 5). A melt-rich disk with low vapor fractions is prone to instabilities (Thompson and Stevenson, 1988), hence Ward (2012) emphasizes the case of a gas-rich disk. In this case, most of the angular momentum is concentrated in the gas phase. Friction between the gas and melt droplets increases towards the equatorial plane and reduces the orbit of the liquid-rich layers. Momentum conservation forces the melt to migrate inward and the vapor to migrate outward. Machida and Abe (2004) and Ward (2012) assessed that this process can cause the loss of up to 15% of the initial mass of the disk. The net effect of these processes is to transfer excess vapor outside the Roche limit where it can be accreted to the Moon. We consider that the combination of adiabatic expansion of the silicate vapor in the Earth's gravity field and the disk dynamics both contribute to the enrichment of the light Yb isotopes in the Moon (Fig. 5).

The fractionated Yb isotope composition of the Moon relative to the Earth may reflect the speciation of this element in the gas phase. Vapor in the lunar disk is dominated by Na, and by the oxidized species O,  $O_2$ , and SiO (Schaefer and Fegley, 2004), and not, as for the Solar Nebula, by hydrogen. It is expected that, under such O-rich conditions, part of the Yb present in the vapor is in the form of YbO (Davis and Grossman, 1979). Isotope fractionation of Yb between Yb metal and YbO should be stronger than for Er, which is entirely present as ErO, and this is what the present work confirms. A cut-off temperature between the condensation temperatures of Yb and ErO, *i.e.*, between 1490 and 1660 K, is therefore expected. Fractionation



of Yb isotopes among different oxidation states in the vapor (0, 2+, 3+, or Yb, YbO, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) may also be suspected.

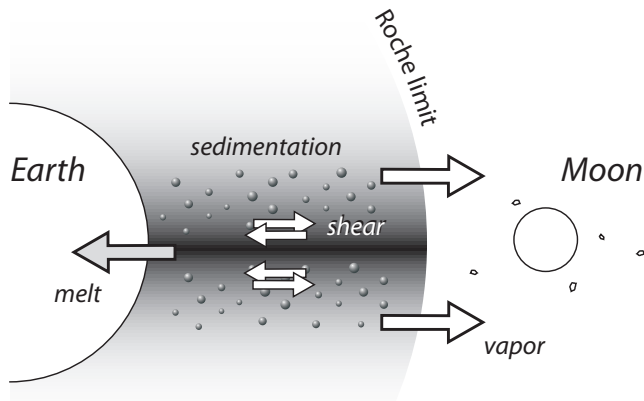


Figure 5: Cartoon describing how the Moon may be enriched in a high-temperature vapor component (see Thompson and Stevenson, 1988, Machida and Abe, 2004, Ward, 2012, for a theoretical account). The Moon can only form outside of the Roche limit. Silicate vapor inside the Roche limit condenses and the melt drops fall on the disk plane. The disk is dominated by vapor, and friction between the gas and melt drags the liquid inward and the vapor outward. In order to conserve momentum, a significant fraction of the melt is lost from the disk to the Earth, while some gas is driven across the Roche limit, where it can be captured by the accreting Moon. Both this excess gas fraction and adiabatic expansion of the impact plume explains the enrichment of the light Yb isotopes in the Moon relative to the Earth.

Fractionation of refractory elements such as Ti, Ca, Mg, and Fe by petrological processes does not allow a major element composition of the Earth and Moon to be determined from magmatic rocks. In contrast, high-temperature effects may explain why the Moon, which lacks a significant core, is a factor of 20 depleted in the highly refractory platinum-group elements with respect to the primitive terrestrial mantle (Day et al., 2007, 2010). The unexpected similarity of Si isotope compositions in the Moon and the Earth (Armstrong et al., 2012; Fitoussi and Bourdon, 2012) can be understood with reference to the composition of the vapor in equilibrium with molten silicate at high temperatures. Therefore, silicon isotopes should be homogenized shortly after the impact, presumably by the processes described for oxygen isotopes by Pahlevan and Stevenson (2007). A consequence of interpreting Yb isotope fractionation as a result of the giant lunar impact is that the relative abundances of refractory lithophile elements in the Moon are probably not chondritic. Predicting abundances would require a fully quantitative physical model of the process and this is still premature.

### 5.3. Capture of thermal neutrons by <sup>167</sup>Er and <sup>176</sup>Lu

Lunar soils 14163 and 64501 and breccia 62295 show a departure of  $\delta^{167}\text{Er}$  and  $\delta^{168}\text{Er}/2$  values from the 1:1 line. Mass-independent fractionation indicates changes in the sign of <sup>168</sup>Er excesses. Such excesses reflect the particularly high cross-section of <sup>167</sup>Er for neutron capture with respect to those of <sup>166</sup>Er and <sup>168</sup>Er, both in the thermal domain (which corresponds to a maxwellian energy distribution at ambient temperature)

and for the first resonance (Fig. 1). The principles of neutron cross sections can be found in Reuss (2008). Evidence of neutron capture by <sup>176</sup>Lu is visible in the distinctively smaller  $\delta\text{Yb}$  derived from <sup>176</sup>Yb with respect to the values derived from other Yb isotopes (Table 1). The cross-sections of <sup>176</sup>Yb and <sup>175</sup>Lu can be neglected with respect to that of <sup>176</sup>Lu and, therefore, the <sup>176</sup>Lu/<sup>175</sup>Lu ratio in irradiated samples is lower than in non-irradiated samples. After correction for mass-dependent fractionation, we can write:

$$^{176}\text{Yb}_{\text{corr}} = ^{176}\text{T}_{\text{measured}} - ^{175}\text{Lu} \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{\text{sample}}$$

where <sup>i</sup>T stands for the total beam at mass *i*. Using the <sup>176</sup>Lu/<sup>175</sup>Lu ratio of non-irradiated samples to correct the <sup>176</sup>Lu interference on <sup>176</sup>Yb in irradiated samples results in an over-correction of <sup>176</sup>Yb. A deficit in <sup>176</sup>Yb is therefore the hallmark of neutron capture by <sup>176</sup>Lu.

The presence of thermal neutrons produced by interaction of cosmic rays with the lunar regolith is well established from isotopic anomalies, most importantly those of Sm and Gd (Eugster et al., 1970; Lingenfelter et al., 1972; Russ et al., 1972; Sands et al., 2001; Leya et al., 2003), and the neutron fluxes measured by orbiters. The lower intensities of the escaping flux of thermal neutrons in lunar maria can be accounted for by the high abundances of Fe and Ti in basalts and by the large cross-sections of Sm and Gd (Feldman et al., 1998; Sanin et al., 2011). The presence of mass-independent isotopic anomalies is not correlated with the strength of the thermal neutron fluxes at the locality where the samples were collected, and is better accounted for by different exposure ages. Samples with old exposure ages, e.g., norite 78236 (292 Ma, Drozd et al., 1977), soils 14161 sampled at the same locality as 14163, (~310 Ma, Kirsten et al., 1972) and 64501 (210-235 Ma, Kirsten et al., 1973), and breccia 62295 (~235 Ma, Lightner and Marti, 1974; 310 Ma, Turner et al., 1973), present evidence of neutron capture by both <sup>167</sup>Er and <sup>176</sup>Lu. In contrast, evidence is conspicuously missing from the three samples with younger exposure ages, the glassy breccia 68815 (2 Ma, age of South Ray Crater by Behrmann et al., 1973 and Drozd et al., 1974) and basalts 74275 (32 Ma, Eugster et al., 1977) and 74220 (27-32 Ma, Kirsten et al., 1973; Husain and Schaeffer, 1973; Hintenberger et al., 1974).

The two REE nuclides relevant to the present work, <sup>167</sup>Er and <sup>176</sup>Lu, potentially can help improve our knowledge of the energy spectrum of lunar thermal neutrons, which is commonly determined by measuring capture effects on Sm and Gd isotopes (Leya et al., 2003). Measurements of neutron capture by <sup>167</sup>Er and <sup>176</sup>Lu also should help document the fluence ratio of epithermal to thermal neutrons: the first resonances of <sup>167</sup>Er and <sup>176</sup>Lu fall at 0.5 and 0.14 eV, respectively (<http://www.nndc.bnl.gov/sigma/>), while the better known <sup>150</sup>Sm and <sup>155</sup>Gd have resonances at significantly higher energies (20.7 and 2.6 eV, respectively).

## 6. Conclusions

We developed an analytical protocol for the measurement of Er and Yb isotope compositions by MC-ICP-MS. We found that Yb isotopes fractionate to a larger extent (0.43 ‰) than Er isotopes (0.23 ‰), i.e., a factor of 9 and 3.5 larger than the respective standard reproducibilities. Two effects contribute to the difference between Er and Yb. First, in magmatic environments, the presence of a small fraction of Yb<sup>2+</sup> together with the most common Yb<sup>3+</sup> is inferred from the positive correlation between  $\delta$ Yb and the La/Yb ratio. Just as for the Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> pair, Yb<sup>3+</sup> fractionates favorably into tighter bonds and, at the same time, is much more compatible than Yb<sup>2+</sup>. Small-degree melts tend to be enriched in the heavy Yb isotopes, whereas the opposite is true for residual garnets. Second, the stronger volatility of Yb with respect to Er is demonstrated by the apparent deficit of heavy Yb isotopes in the Moon with respect to the Earth, chondrites, and eucrites.

The lighter isotope composition of Yb in lunar samples relative to the Earth and chondrites is consistent with condensation of the Moon from vapor fractionated in the aftermath of the giant lunar impact. Separation of vapor from melt and of heavy from light isotopes may attest to adiabatic expansion of the vapor plume formed by the impact. It may also reveal that shear between melt and gas induced outward migration of excess vapor into the Moon feeding zone. A major consequence of interpreting the present lunar data by vapor/melt segregation is that the relative abundances of refractory elements in the Moon are unlikely to be chondrite-like or even Earth-like.

As for a few other elements, Er isotopes in lunar samples reflect the impact of galactic cosmic rays. The cross section of <sup>167</sup>Er for neutron capture being particularly strong and its first resonance standing out at energies poorly covered by other nuclides, <sup>167</sup>Er anomalies may help refine the knowledge of the neutron energy spectrum on the Moon and other planetary bodies.

**Acknowledgments.** A grant from the Agence Nationale de la Recherche through the T-Tauri project, support from the Programme National de Planétologie of the Institut des sciences de l'Univers (CNRS) to this particular work, and the continuing funding of the Lyon ICP-MS facility by the Ecole Normale Supérieure and INSU are gratefully acknowledged. We thank the CAPTEM, and in particular Gary Lofgren, for granting us access to Apollo lunar samples and Antarctic meteorites. Curators from the Muséum d'Histoire Naturelle in Paris, the Chicago Field Museum, the American Museum of Natural History, Jean-Alix Barrat and Jacques Kornprobst are thanked for sample donation. Greenland samples were made available through field work conducted by Minik Rosing. Janne Blichert-Toft provided generous help in the chemistry lab and kindly edited the text. Reviews by two anonymous reviewers and Editor Tim Elliott greatly improve the manuscript.

## References

Albarède, F., 1995. *Introduction to Geochemical Modeling*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, 543 pp.

Allègre, C.J., Turcotte, D.L., 1986. Implications of a two-component marble-cake mantle. *Nature* 323, 123-127.

Allègre, C.J., Poirer, J.P., Humler, E., Hofmann, A.W., 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett* 134, 515-526.

Amelin, Y., Davis, W.J., 2005. Geochemical test for branching decay of <sup>176</sup>Lu. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 465-473.

Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197-214.

Armstrong, R.M.G., Georg, R.B., Williams, H.M., Halliday, A.N., 2012. Silicon isotopes in lunar rocks: Implication for the Moon's formation and the early history of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 504-514.

Behrmann, C., Crozaz, G., Drozd, R., Hohenberg, C., Ralston, C., Walker, R., Yuhas, D., 1973. Cosmic-ray exposure history of North Ray and South Ray material. *Proc. Lunar Planet. Sci.* 4, 1957-1974.

Blichert-Toft, J., Chauvel, C., Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* 127, 248-260.

Blichert-Toft, J., Albarède, F., Kornprobst, J., 1999. Lu-Hf isotope systematics of garnet pyroxenites from Beni Bousera, Morocco: implications for basalt origin. *Science* 283, 1303-1306.

Blichert-Toft, J., Frei, R., 2001. Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3177-3189.

Blichert-Toft, J., Arndt, N.T., Gruau, G., 2004. Hf isotopic measurements on Barberton komatiites: effects of incomplete sample dissolution and importance for primary and secondary magmatic signatures. *Chem. Geol.* 207, 261-275.

Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., Albarède, F., 2003. <sup>142</sup>Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Letters* 214, 427-442.

Boynton, W.V., 1975. Fractionation in solar nebula. Condensation of Yttrium and rare-earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 569-584.

Boynton, W.V., Cosmochemistry of the rare earth elements; condensation and evaporation processes in: B.R. Lipin, G.A. McKay, (Eds), *Rev. Mineral. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* 21, Boulder, 1989, pp. 1-24.

Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N., Quitte, G., 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* 452, 336-339.

Cerrai, E., Testa, C., 1963. Separation of rare earths by means of small columns of Kel-F supporting di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1045-1050.

Chang, T.L., Zhao, M.T., Li, W.J., Wang, J., Qian, Q.Y., 1998. Absolute isotopic composition and atomic weight of erbium. *Int. J. Mass Spectrom.* 177, 131-136.

Dauphas, N., Craddock, P.R., Asimow, P.D., Bennett, V.C., Nutman, A.P., Ohnenstetter, D., 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 255-267.



- Davis, A.M., Grossman, L., 1979. Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1611-1632.
- Day, J.M.D., Pearson, D.G., Taylor, L.A., 2007. Highly Siderophile Element Constraints on Accretion and Differentiation of the Earth–Moon System. *Science* 315, 217-219.
- Day, J.M.D., Walker, R.J., James, O.B., Puchtel, I.S., 2010. Osmium isotope and highly siderophile element systematics of the lunar crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 289, 595-605.
- De Laeter, J.R., Bukilic, N., 2006. The isotopic composition and atomic weight of ytterbium. *Intern. J. Mass Spectrom.* 252, 222-227.
- Dreibus, G., Kruse, H., Spettel, B., Włnke, H., 1977. The bulk composition of the moon and the eucrite parent body. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 8, 211-227.
- Droz, R.J., Hohenberg, C.M., Morgan, C.J., Ralston, C.E., 1974. Cosmic-ray exposure history at the Apollo 16 and other lunar sites: lunar surface dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1625-1642.
- Droz, R.J., Hohenberg, C.M., Morgan, C.J., Podosek, F.A., Wroge, M.L., 1977. Cosmic-ray exposure history at Taurus-Littrow. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 8, 3027-3043.
- Dubois, J.C., Retali, G., Cesario, J., 1992. Isotopic analysis of rare-earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass-spectrometry isotopic analysis of rare-earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass-spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 120, 163-177.
- Duchêne, S., Blichert-Toft, J., Luais, B., Telouk, P., Lardeaux, J.-M., Albarède, F., 1997. The Lu–Hf dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism. *Nature* 387, 586-589.
- Eugster, O., Tera, F., Burnett, D.S., Wasserburg, G.J., 1970. The isotopic composition of Gd and the neutron capture effects in samples from Apollo 11. *Earth Planet. Sci. Lett.* 8, 20-30.
- Eugster, O., Eberhardt, P., Geiss, J., Groegler, N., Jungck, M., Moergeli, M., 1977. The cosmic-ray exposure history of Shorty Crater samples - The age of Shorty Crater. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 8, 3059-3082.
- Feldman, W.C., Barraclough, B.L., Maurice, S., Elphic, R.C., Lawrence, D.J., Thomsen, D.R., Binder, A.B., 1998. Major compositional units of the moon: Lunar prospector thermal and fast neutrons. *Science* 281, 1489-1493.
- Fitoussi, C., Bourdon, B., 2012. Silicon Isotope Evidence Against an Enstatite Chondrite Earth. *Science* 335, 1477-1480.
- Ganapathy, R., Anders, E., 1974. Bulk compositions of the Moon and Earth, estimated from meteorites. *Proc. 5th Lunar Planet Sci. Conf.*, 1181-1206.
- Gaffney, A.M., Blichert-Toft, J., Nelson, B.K., Bizzarro, M., Rosing, M., Albarède, F., 2007. Constraints on source-forming processes of West Greenland kimberlites inferred from Hf–Nd isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2820-2836.
- Goldberg, E.D., Smith, R.H., Koide, M., Schmitt, R.A., 1963. Rare-earth distributions in marine environment. *J. Geophys. Res.* 68, 4209-4217.
- Grady, M.M., Graham, A.L., 1998. *Catalogue of Meteorites*, Natural History Museum, London, 1998, 693 pp.
- Hamelin, B., Manhès, G., Albarède, F., Allègre, C.J., 1985. Precise lead isotope measurements by the double-spike technique: a reconsideration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 173-182.
- Hauri, E.H., Wagner, T.P., Grove, T.L., 1994. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chem. Geol.* 117, 149-166.
- Heiken, G.H., McKay, D.S., Brown, R.W., 1974. Lunar deposit of possible pyroclastic origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1703-1718.
- Hintenberger, H., Weber, H.W., Schultz, L., 1974. Solar, spallogenic and radiogenic rare gases in Apollo 17 soils and breccias. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 5, 334-336.
- Hofmann, A.W., Feigenson, M.D., Raczek, I., 1984. Case studies on the origin of basalt: Petrogenesis of the Mauna Ulu eruption, Kilauea, 1969-1971. *Contrib. Mineral Petr.* 88, 24-35.
- Husain, L., Schaeffer, O.A., 1973. Lunar Volcanism: Age of the glass in the Apollo 17 orange soil. *Science* 180, 1358-1360.
- Isnard, H., Brennetot, R., Caussignac, C., Caussignac, N., Chartier, F., 2005. Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *Intern. J. Mass Spectrom.* 246, 66-73.
- Jagoutz, E., 1979. The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10, 2031-2050.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 259-268.
- Johnson, D.A., Recent advances in the chemistry of the less-common oxidation states of the lanthanide elements, in: H.J. Emeleus, A.G. Sharpe, (Eds), *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* 20, Acad. Press, New York, 1977, pp. 1-132.
- Johnson, K.T.M., 1998. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 133, 60-68.
- Kirsten, T., Deubner, J., Ducati, H., Gentner, W., Horn, P., Jessberger, E., Kalbitzer, S., Kaneoka, I., Kiko, J., Krötschmer, W., Miller, H.W., Plieninger, T., Thio, S.K., 1972. Rare gases and ion tracks in individual components and bulk samples of Apollo 14 and 15 fines and fragmental rocks. *Lunar Planet Sci. Conf. Abstr.* 3, 452-454.
- Kirsten, T., Horn, P., Kiko, J., 1973. Ar<sup>40</sup>-Ar<sup>39</sup> dating of Apollo 16 and Apollo 15 rocks and rare gas analysis of Apollo 16 soils. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstr.* 4, 438-440.
- Kornprobst, J., Piboule, M., Roden, M., Tabit, A., 1990. Corundum-bearing garnet clinopyroxenites at Beni Bousera (Morocco): original plagioclase-rich gabbros recrystallized at depth within the mantle? *J. Petrol.* 31, 717-745.

- Leya, I., Wieler, R., Halliday, A.N., 2003. The influence of cosmic-ray production on extinct nuclide systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 529-541.
- Lightner, B.D., Marti, K., 1974. Lunar trapped xenon. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 8, 2023-2031.
- Lingenfelter, R.E., Canfield, E.H., Hampel, V.E., 1972. The lunar neutron flux revisited. *Earth Planet. Sci. Lett.* 16, 355-369.
- Lodders, K., 2000. An oxygen isotope mixing model for the accretion and composition of rocky planets. *Space Sci. Rev.* 92, 341-354.
- Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* 591, 12201247.
- Luth, R.W., Virgo, D., Boyd, F.R., Wood, B.J., 1990. Ferric iron in mantle-derived garnets. *Contrib. Mineral. Petrol.* 104, 56-72.
- Machida, R., Abe, Y., 2004. The evolution of an impact-generated partially vaporized circumplanetary disk. *Astrophys. J.* 617, 633644.
- Mahlen, N.J., Beard, B.L., Johnson, C.M., Lapen, T.J., 2008. An investigation of dissolution methods for Lu-Hf and Sm-Nd isotope studies in zircon- and garnet-bearing whole-rock samples. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9, (16pp).
- Maréchal, C., Telouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* 156, 251-273.
- McCulloch, M.T., Rosman, K.J.R., De Laeter, J.R., 1977. The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1703-1707.
- McDonough, W.F., Sun, S.-s., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223-253.
- O'Neill, H.St C., 1991. The origin of the Moon and the early history of the Earth-A chemical model. Part 1: The moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1135-1157.
- O'Neil, H.St C., Palme, H., 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 366, 4205-4238.
- Pahlevan, K., Stevenson, D.J., 2007. Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant impact. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 438-449.
- Pahlevan, K., Stevenson, D.J., Eiler, J.M., 2011. Chemical fractionation in the silicate vapor atmosphere of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 301, 433-443.
- Pietruszka, A.J., Hauri, E.H., Blichert-Toft, J., 2009. Crustal contamination of mantle-derived Magmas within Piton de la Fournaise Volcano, Reunion Island. *J. Pet.* 50, 661-684.
- Reuss, P., Neutron Physics, EDP Sciences, Les Ullis, 2008, 669 pp.
- Rudge, J.F., Reynolds, B.C., Bourdon, B., 2009. The double-spike toolbox. *Chem. Geol.* 265, 420-431.
- Russ, P.G., Burnett, D.S., Wasserburg, G.J., 1972. Lunar neutron stratigraphy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15, 172-186.
- Salters, V.J.M., Hart, S.R., 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* 342, 420-422.
- Sands, D.G., De Laeter, J.R., Rosman, K.J.R., 2001. Measurements of neutron capture effects on Cd, Sm and Gd in lunar samples with implications for the neutron energy spectrum. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186, 335-346.
- Sanin, A., Mitrofanov, I., Boynton, W., Evans, L., Harshman, K., Kozyrev, A., Litvak, M., Malakhov, A., McClanahan, T., Milikh, G., Mokrousov, M., Sagdeev, R., Shevchenko, V., Schvetsov, V., Starr, R., Trombka, J., Vostrukhin, V., 2011. Global mapping of neutron emission from the moon according to LEND data. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 42, 1797.
- Schaefer, L., Fegley, B. Jr., 2004. A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io. *Icarus* 169, 216-241.
- Schoenberg, R., Blanckenburg, F.v., 2006. Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 252, 342-359.
- Taylor, S.R., 1980. Refractory and moderately volatile element abundances in the earth, moon, and meteorites. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 11, 333-348.
- Thompson, C., Stevenson, D.J., 1988. Gravitational instability in two-phase disks and the origin of the moon. *Astrophys. J.* 333, 452-481.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., Allègre, C.J., 2007. Widespread <sup>54</sup>Cr heterogeneity in the inner solar system. *Astrophys. J.* 655, 1179-1185.
- Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A.N., Bizzarro, M., 2009. Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 324, 374-376.
- Turner, G., Cadogan, P.H., Yonge, C.J., 1973. Argon selenochronology. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 4, 1889-1914.
- van Westrenen, W., 1999. Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 838-847.
- van Westrenen, W., Allan, N.L., Blundy, J.D., Purton, J.A., Wood, B.J., 2000. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets: comparison with experimental garnet-melt partitioning data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1629-1639.
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Soderlund, U., Baker, M., 2004. Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 5, 15.
- Walker, R.J., Horan, M.F., Shearer, C.K., Papike, J.J., 2004. Low abundances of highly siderophile elements in the lunar mantle: evidence for prolonged late accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 399-413.
- Wänke, H., Dreibus, D., 1988. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 545-557.
- Ward, W.R., 2012. On the vertical structure of the protolunar disk. *Astrophys. J.* 744:140 (11pp).
- Warren, P.H., 2005. The Moon, in: Davis, A.M. (Ed.), *Treatise on Geochemistry vol. 1*. Elsevier, Amsterdam, pp. 559-599.
- Warren, P.H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 311, 93-100.

Weyer, S., Anbar, A.D., Brey, G.P., Munker, C., Mezger, K., Woodland, A.B., 2005. Iron isotope fractionation during planetary differentiation. *Earth Planet. Sci. Letters* 240, 251-264.

White, W.M., Albarède, F., Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotopic ratios using multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 167, 257-227.

Williams, H.M., Peslier, A.H., McCammon, C., Halliday, A.N., Levasseur, S., Teutsch, N., Burg, J.P., 2005. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 435-452.

Williams, H.M., Nielsen, S.G., Renac, C., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., McCammon, C.A., Pearson, N., Viljoen, F., Alt, J.C., Halliday, A.N., 2009. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 283, 156-166.

Yang, L., 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. *Mass Spectrom. Rev.* 28, 990-1011.

Yang, P., Deng, P., Yin, Z., 2002. Concentration quenching in Yb:YAG. *J. Luminesc.* 97, 51-54.

## Chapitre 4

# Capture des neutrons par $^{167}\text{Er}$ dans les échantillons lunaires

Fly me to the moon  
Let me play among the stars...

---

FRANCK SINATRA

### 4.1 Introduction

LE RAYONNEMENT COSMIQUE est un flux de particules de haute énergie en provenance du milieu interstellaire. Il peut être d'origine solaire, galactique ou extragalactique. Il est essentiellement constitué de protons ou d'atomes d'hydrogène (de 85% à 89%), de noyaux d'hélium ou de particules alpha (environ 10% à 15%), de nucléides plus lourds (environ 1%) et enfin, d'électrons ou de particules beta (environ 1%) (Simpson 1983). L'énergie de ces particules est typiquement de 1GeV mais cette valeur peut être beaucoup plus élevée (Fig.4.1).

L'interaction du rayonnement cosmique avec la matière, provoque des réactions nucléaires qui produisent des nucléides "cosmogéniques" (stables ou radioactifs) et des particules secondaires. Les rayonnements cosmiques ont sans doute joué un rôle important dans la nucléosynthèse à l'origine de la formation du lithium, du béryllium et du bore ("nucléides primordiaux") par des réactions de spallation (décomposition du noyau et éjection de particule légère) avec les noyaux du milieu interstellaire (carbone, oxygène, azote) (Simpson 1983). Les isotopes cosmogéniques sont produits dans tous les corps planétaires et nous apportent de nombreuses informations sur ces objets. La Lune n'a pas d'atmosphère permettant d'absorber l'énergie des rayons cosmiques. Par conséquent ceux-ci interagissent directement avec les noyaux atomiques de la surface.

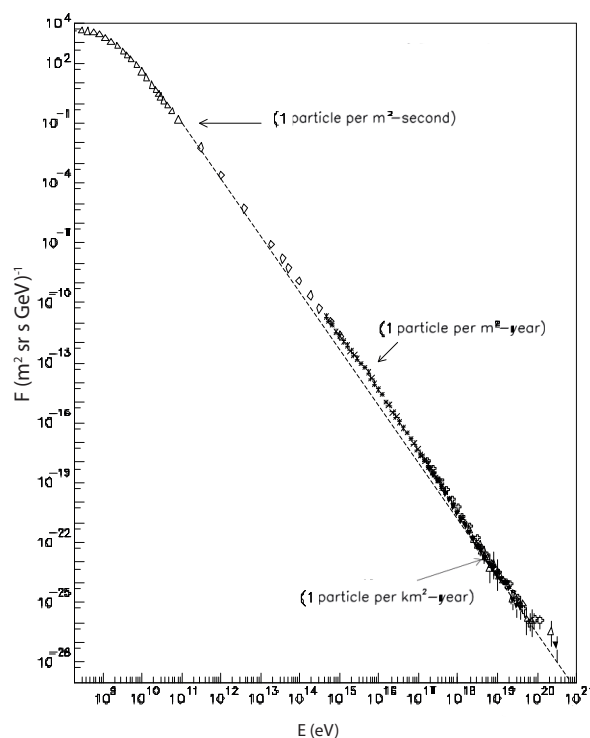


FIGURE 4.1 – *Flux de particules du rayonnement cosmique incident au sommet de l'atmosphère terrestre, par unité de surface, de temps, d'angle solide et par intervalle d'énergie des particules incidentes de 1 GeV représenté en fonction de l'énergie. Les flux des énergies les plus basses sont principalement imputables aux rayons cosmiques solaires, les énergies intermédiaires aux rayons cosmiques galactiques, et les plus hautes énergies aux rayons cosmiques extragalactiques. (Swordy 2001).*

L'étude de l'effet du rayonnement cosmique sur le régolithe de la Lune est ainsi particulièrement utile pour comprendre sa composition et son histoire.

Tout d'abord, l'étude des nucléides "cosmogéniques" permet de déterminer le temps durant lequel le matériel étudié a été exposé au rayonnement cosmique. Ces âges d'exposition peuvent être calculés à partir de nucléides radioactifs mais également à partir de nucléides stables. Ce calcul suppose un flux de rayons cosmiques constant, et de connaître soit la vitesse de production du nucléide d'intérêt, soit le rapport des isotopes produits par les rayons cosmiques et perdus par la désintégration radioactive. Cette vitesse de production dépend des caractéristiques du nucléide initial  $i$  (section efficace nucléaire  $\sigma_{i,k}$  et concentration du nucléide) ainsi que du flux  $\phi_k$  et de l'énergie  $E_k$  de la particule incidente  $k$ , qui varient tous deux dans l'espace (profondeur sous la surface) et dans le temps et qui sont propres à la composition chimique du matériel étudié (Lingenfelter *et al.* 1972, Basu 1977, Herzog 2003, Kollár *et al.* 2006). Les nucléides utilisés pour calculer l'âge d'exposition des roches lunaires sont nombreux, par exemple  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^{130}\text{Xe}$  (Marti et Lugmair 1971, Kirsten *et al.*

1973, Eugster *et al.* 1984). Ces âges d'exposition permettent essentiellement de remonter à l'âge des cratères formés par les impacts (Eugster 2003).

Ensuite, l'étude des particules secondaires, plus particulièrement les neutrons, ainsi que les réactions de capture qu'ils induisent, apportent des informations sur :

1. la composition chimique globale du régolithe lunaire soumis au rayonnement cosmique.
2. l'histoire du "jardinage" (processus de brassage de la surface lié aux impacts) du sol lunaire sur les sites d'alunissage des missions Apollo (Russ *et al.* 1972, Arvidson *et al.* 1975, Hidaka et Yoneda 2007), associé ou non aux âges d'exposition.

Les interactions des particules secondaires, et plus particulièrement des neutrons, dans les échantillons issus des missions Apollo seront développées dans ce travail.

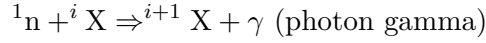
#### 4.1.1 Les neutrons et leur interaction avec la matière

Les protons et les nucléides très énergétiques des rayons cosmiques entrent en collision avec les nucléides du sol, jusqu'à une profondeur de quelques mètres, et produisent par réaction nucléaire de nouveaux nucléides et des neutrons secondaires. Ces neutrons diffusent sous la surface et entrent en collision avec les nucléides du sol pour soit s'échapper de la surface, soit être absorbés dans des réactions nucléaires de capture, soit décroître à cause de leur durée de vie très courte (environ 15 minutes) hors du noyau.

Les neutrons, initialement produits par les réactions nucléaires et donc très énergétiques, perdent de l'énergie dans les collisions inélastiques. La distribution de leur énergie évolue vers une distribution de vitesse (ou d'énergie) de Maxwell caractéristique de l'équilibre thermodynamique. Ce processus est appelé thermalisation. Celle-ci s'effectue par des chocs successifs entre les neutrons et les noyaux qu'ils rencontrent. Les neutrons perdent rapidement leur énergie cinétique qui se stabilise à des niveaux imposés par les échanges thermiques avec l'environnement. Les 'modérateurs' jouent un rôle important car ce sont des éléments légers susceptibles de ralentir les neutrons sans les capturer et ainsi de faire baisser l'énergie des neutrons vers un niveau dit thermique. La thermalisation des neutrons dépend donc directement de la composition chimique de l'objet soumis aux rayons cosmiques, en fonction des abondances des modérateurs et des nucléides qui réagissent à nouveau avec eux dans des réactions nucléaires. La gamme d'énergie des neutrons comporte trois domaines : le domaine des neutrons thermiques dits "lents" ( $\lesssim 1$  eV) qui correspond aux particules thermalisées, le domaine épithermique (entre quelques eV et quelques keV) et le domaine des neutrons rapides très énergétiques ( $\gtrsim 500$  keV) qui correspond au niveau de haute énergie des neutrons secondaires initiaux avant thermalisation (Reuss 2003). D'une façon générale, l'étude du spectre d'énergie des neutrons reflète la présence de Fe et Ti dans le domaine des neutrons rapides, essentiellement la présence de H, dans le domaine épithermique, et dans le domaine thermique, la présence de Fe et Ti et d'éléments trace tels que Gd et Sm (Drake *et al.* 1988, Lingenfelter

*et al.* 1972, Feldman et Reedy 1991, Elphic 1998).

Les neutrons thermiques sont susceptibles d'être capturés par les nucléides qui ont une forte section efficace de capture neutronique à des énergies thermiques et épithermiques au cours des réactions de type  $(n, \gamma)$  (capture radiative) :



La capture de neutrons modifie donc la composition isotopique de l'élément X. La capacité d'un nucléide  $i$  à capturer des neutrons est définie par sa section efficace de capture  $\sigma_i$ . Elle correspond au rapport du nombre de réactions  $R_i$  de ce nucléide sur le flux de neutrons incidents  $\Phi$  (nombre de neutron par unité de temps),  $N_i$  étant le nombre de nucléides cibles (Lilley 2001).

$$R_i = N_i \sigma_i \Phi$$

Les réactions de capture peuvent impliquer des neutrons d'énergie différente, aussi, il est plus approprié d'écrire cette relation de la façon suivante :

$$R_i = N_i \int \sigma_i(E) \Phi(E) dE$$

où l'intégration est effectuée sur l'ensemble du spectre d'énergie.

La section efficace a la dimension d'une aire et est exprimée en barns, unité qui correspond à  $10^{-28}\text{m}^2$ . Elle est caractéristique d'un nucléide. Généralement elle est d'autant plus grande que les neutrons sont lents. La Fig.4.2 représente une courbe typique de section efficace de capture neutronique. On peut observer un comportement général que l'on retrouve pour la plupart des courbes de sections efficaces d'absorption (Reuss 2003, Lilley 2001) :

- un comportement général dit en " $1/v$ ", c'est à dire inversement proportionnel à la vitesse des neutrons incidents ou à la racine carré de leur énergie cinétique. Cette loi est suivie dans le domaine des neutrons thermiques ( $\lesssim 1$  eV) et est obtenue en supposant que le nucléide absorbe passivement le neutron qui le pénètre (onde-s).
- un comportement complexe avec une courbe présentant de nombreux pics dans le domaine épithermique (entre quelques eV et quelques keV). Ces pics sont appelés pics de résonance. Dans ces cas, la section efficace varie selon une loi exprimée par Breit-Wigner sous la forme :

$$\sigma(E) \propto \frac{1}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

où  $E$  est l'énergie du neutron incident,  $E_r$  est l'énergie de résonance, et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur du pic de résonance.

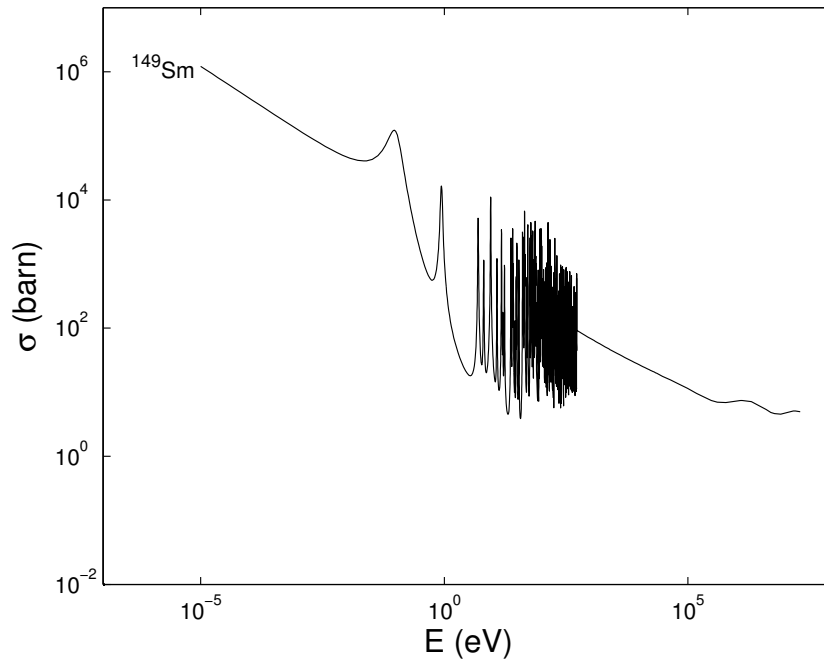


FIGURE 4.2 – Section efficace de la réaction  $(n, \gamma)$  sur le samarium 149. Deux pics de résonance se détachent autour de 0.1 et 1eV. (<http://www.nndc.bnl.gov/sigma/>).

Une section efficace peut être microscopique si elle caractérise une "cible" individuelle  $\sigma_i$  ou macroscopique si elle caractérise un matériau contenant un grand nombre de cibles  $\sigma_T = \sum_i \sigma_i$ . Les sections efficaces dépendent donc des caractéristiques propres des noyaux atomiques mais également du flux de neutrons incidents (nombre de neutrons par unité de surface et par unité de temps). Ce flux est directement lié à la composition chimique globale du matériau soumis au rayonnement cosmique. Il varie également en fonction de la profondeur sous la surface. La section efficace totale macroscopique d'un matériau est donc la somme des sections efficaces macroscopiques des différents nucléides impliqués dans des réactions  $(n, \gamma)$  pondérée par l'abondance de ces nucléides. Elle décrit les propriétés de capture neutronique d'un matériau (Lingenfelter *et al.* 1972, Russ *et al.* 1972).

#### 4.1.2 La composition chimique globale du régolithe lunaire

Les neutrons perdent de l'énergie pendant les collisions. Aussi, plus les nucléides du sol ont d'interaction avec les neutrons, plus l'échappement des neutrons de la surface diminue. La carte globale de l'énergie des neutrons thermiques, épithermiques et rapides émis depuis la surface de la Lune donne des informations sur la composition chimique du sol lunaire. Bien que la majorité de nos connaissances sur la composition intérieure de la Lune proviennent de l'analyse des échantillons ramenés par les missions Apollo, l'étude du spectre énergétique



des neutrons à l'échelle du corps planétaire permet de savoir dans quelle mesure les roches échantillonnées sont représentatives de la Lune dans son ensemble. La Lune fait partie des trois corps planétaires massifs du Système Solaire qui n'ont pas ou peu d'atmosphère et qui émettent des neutrons depuis leur surface. Cette émission (albedo) est détectable par des instruments de détection en orbite à faible altitude. L'installation de ce type d'instruments sur des sondes d'exploration lunaires, notamment Clementine (1994), Prospector (1998) et Lunar Reconnaissance Orbiter (2009), avait pour objectif de cartographier le spectre d'énergie dans toute sa gamme des neutrons émis depuis la surface dans le but d'étudier les caractéristiques chimiques de la Lune et de rechercher la présence d'hydrogène (et d'eau) en particulier. En effet, H est le meilleur nucléide modérateur de neutrons épithermiques, c'est à dire qu'il les ralentit mais ne les capture pas (Drake *et al.* 1988, Feldman et Reedy 1991). Feldman *et al.* (1998b) ont ainsi observé la présence de glace au niveau des pôles lunaires, ce qui a ensuite été confirmé par les mesures de Lunar Crater Observation and Sensing Satellite (LCROSS) en 2010 (Colaprete *et al.* 2010). La carte globale de l'énergie des neutrons rapides et thermiques est bien corrélée avec les régions des mers lunaires, riches en fer et en titane (Feldman *et al.* 1998a, Elphic 1998, Sanin *et al.* 2011).

### 4.1.3 La capture neutronique des nucléides dans les échantillons des missions Apollo

Les variations de composition isotopique des éléments dont au moins un isotope est capable de capter un neutron sous l'influence du bombardement cosmique mesurées dans les échantillons des missions Apollo ont depuis longtemps été utilisées dans le but d'étudier l'histoire du jardinage de la surface lunaire (Lugmair et Marti 1971, Russ *et al.* 1972, Curtis et Wasserburg 1977, Eugster *et al.* 1977; 1984, Hidaka et Yoneda 2007).

Ces changements de compositions isotopiques relatives ont été estimés théoriquement par Lingenfelter *et al.* (1972) pour les principaux nucléides connus impliqués dans des réactions de capture neutronique :  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ , et  $^{186}\text{W}$ . Il a construit un modèle théorique du spectre d'énergie des neutrons en fonction de la profondeur sous la surface, dans des gammes variables de compositions chimiques du sol lunaire (estimées à partir des analyses faites sur les échantillons d'Apollo 11), et de températures.

Dans le domaine thermique, les effets de capture neutronique sont les plus importants pour les nucléides  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$ . Ceci est tout d'abord visible par la comparaison des sections efficaces microscopiques et macroscopiques reportées dans la Table 4.1. Les sections efficaces microscopiques de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$  sont les plus grandes. On voit également dans cette table que dans le domaine thermique, les sections efficaces macroscopiques de Fe et Ti sont équivalentes à celles de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$  mais ceci est essentiellement dû à leurs fortes abondances dans les roches. Ensuite, la variabilité du spectre d'énergie des neutrons en fonction des compositions

Elément ou nucléide	Abondance ( $10^{24}$ atome g <sup>-1</sup> )	section efficace à 0.023 eV	
		Microscopique cm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	Macroscopique cm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>
O	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Si	$4.23 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$
Al	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$2.53 \cdot 10^0$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
Ti	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^0$	$3.5 \cdot 10^{-3}$
<sup>157</sup> Gd	$1.03 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
<sup>155</sup> Gd	$9.8 \cdot 10^{-9}$	$5.8 \cdot 10^4$	$5.7 \cdot 10^{-4}$
<sup>149</sup> Sm	$7.3 \cdot 10^{-9}$	$4.08 \cdot 10^4$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
<sup>151</sup> Eu	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$7.8 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
<sup>130</sup> Ba	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$8.8 \cdot 10^0$	$8.8 \cdot 10^{-9}$
<sup>79</sup> Br	$7.5 \cdot 10^{-9}$	$1.14 \cdot 10^1$	$8.5 \cdot 10^{-9}$
<sup>81</sup> Br	$7.5 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^0$	$2.4 \cdot 10^{-9}$
<sup>186</sup> W	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$4.0 \cdot 10^1$	$9.2 \cdot 10^{-9}$
<sup>113</sup> Cd	$2.6 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^4$	$5.2 \cdot 10^{-7}$

TABLE 4.1 – *Composition et sections efficaces micros et macroscopiques à 0.023 eV du site Apollo11. Les sections efficaces sont celles du domaine thermique et ne prennent pas en compte les résonances épithermiques. Lingenfelter et al. (1972).*

chimiques est évaluée par Lingenfelter *et al.* (1972) en modifiant (multiplications par 0.25, 0.5 et 2) la section efficace macroscopique totale du site d’Apollo 11. La Fig.4.3 représente le nombre de neutrons capturés par chacun des nucléides en fonction de la section efficace macroscopique totale et permet également de vérifier que <sup>157</sup>Gd et <sup>149</sup>Sm sont les isotopes qui captent le plus facilement des neutrons.

Les variations des compositions isotopiques de Gd et Sm dues à la capture neutronique ont été mesurés dans de nombreux échantillons issus des missions Apollo (Lugmair et Marti 1971, Burnett *et al.* 1971, Russ *et al.* 1972, Curtis et Wasserburg 1977, Eugster *et al.* 1977; 1984, Hidaka et Yoneda 2007) et comparées aux variations théoriques attendues par le modèle de Lingenfelter *et al.* (1972).

En effet, <sup>157</sup>Gd et <sup>149</sup>Sm produisent tous deux des isotopes stables, <sup>158</sup>Gd et <sup>150</sup>Sm. Les changements de compositions isotopiques de ces deux éléments sont donc une mesure directe du flux cumulé des neutrons thermiques (fluence) pour un échantillon donné (Eugster *et al.* 1966, Lugmair et Marti 1971, Russ 1972, Hidaka *et al.* 2000; 2009). La combinaison des variations isotopiques des deux systèmes <sup>157</sup>Gd/<sup>158</sup>Gd et <sup>149</sup>Sm/<sup>150</sup>Sm mesurées dans les

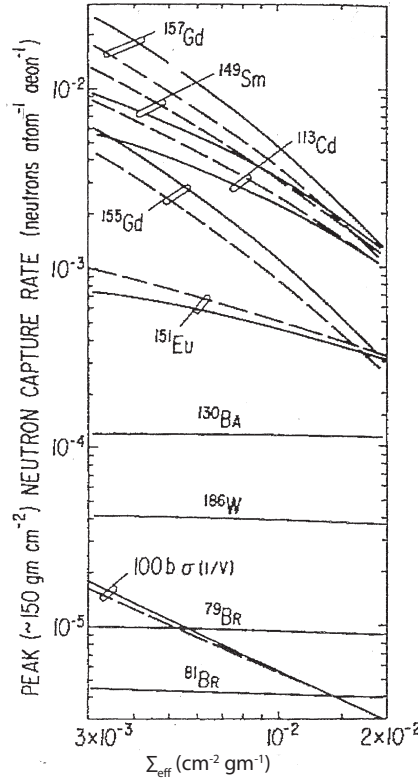


FIGURE 4.3 – Nombre de neutrons capturés à 0 K et à 400 K à la profondeur de capture maximale (identique pour tous les nucléides) en fonction de la section efficace macroscopique totale. Lingenfelter et al. (1972).

échantillons lunaires permet d'obtenir la fluence des neutrons mais également une évaluation plus précise du spectre d'énergie des neutrons par l'intermédiaire du calcul de la section efficace macroscopique totale (Russ *et al.* 1972, Russ 1972, Sands *et al.* 2001, Hidaka *et al.* 2000, Hidaka et Yoneda 2007, Hidaka *et al.* 2009) qui varie comme nous l'avons vu en fonction de la composition et de la profondeur sous la surface (Russ *et al.* 1972, Russ 1973, Woolum *et al.* 1975, Hidaka *et al.* 2000, Hidaka et Yoneda 2007).

La détermination de la fluence ainsi que la connaissance de la variabilité du flux de neutrons en fonction de la profondeur et de la composition chimique sont essentielles à l'évaluation des rythmes de sédimentation et d'érosion du sol lunaire, à l'établissement des âges stratigraphiques et plus généralement à la compréhension des processus qui ont formés le régolithe lunaire (Curtis et Wasserburg 1975; 1977). Idéalement, on peut aussi imaginer déterminer une approximation du spectre  $\Phi(E)$  par les méthodes inverses si l'on peut résoudre plusieurs équations intégrales du type

$$R_i = N_i \int \sigma_i(E) \Phi(E) dE$$

si l'on a suffisamment de nucléides  $i$  à forte section de capture.

#### 4.1.4 Capture des neutrons par $^{167}\text{Er}$

Bien que les effets de la capture neutronique générée par le rayonnement cosmique soient les plus importants pour  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$ , d'autres nucléides produisent des isotopes stables en captant des neutrons par ce processus. Leur étude peut apporter des informations sur l'énergie du flux de neutrons, en complément et en combinaison avec les systèmes Gd et Sm traditionnellement étudiés. C'est le cas de Cd ainsi que d'un autre couple d'isotopes de Gd pour lesquels des variations des rapports  $^{114}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ ,  $^{156}\text{Cd}/^{155}\text{Cd}$  produites par la capture d'un neutron par les nucléides  $^{114}\text{Cd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  ont été mesurées par Sands *et al.* (2001) dans des échantillons des missions Apollo.

L'étude des fractionnements isotopique de Er et Yb dans les matériaux planétaires nous a permis de mettre en évidence l'effet de la capture neutronique sur  $^{167}\text{Er}$  dans 7 échantillons lunaires. C'est la première fois que les variations isotopiques du rapport  $^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er}$  sont mesurées dans des échantillons et imputées à l'interaction du rayonnement cosmique avec le sol lunaire. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication intitulée "Er and Yb isotope fractionation in planetary materials" dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* en 2012. Elle est intégrée au chapitre 3 de ce manuscrit.

Les variations relatives des compositions isotopiques de Er et Gd liées à la capture neutronique dans les échantillons lunaires peuvent être combinées et utilisées pour affiner nos connaissances sur le spectre d'énergie des neutrons thermiques et épithermiques sur les sites où les échantillons ont été prélevés. La section efficace de capture neutronique de  $^{167}\text{Er}$  est dans le domaine thermique 200 fois plus faible que celle de  $^{157}\text{Gd}$  et 20 fois plus faible que celle de  $^{159}\text{Sm}$  (Fig.4.4). Pour des abondances en Er, Gd et Sm du même ordre de grandeur dans les roches lunaires, l'effet de capture neutronique sera significativement moins important pour le système isotopique de Er que pour ceux de Gd et Sm. Nous avons toutefois montré qu'il était mesurable. D'autre part, la section efficace de  $^{167}\text{Er}$  a une résonance à un niveau d'énergie que les autres nucléides ne couvrent pas. Une importante résonance dans le spectre de section efficace de  $^{167}\text{Er}$  se situe en effet à 0.5 eV alors que les sections efficaces de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  n'ont pas de résonance dans le domaine thermique et que celles de  $^{149}\text{Sm}$  se situent à 0.1 eV et 1 eV (Fig.4.4).

Nous avons dans ce travail mesuré la composition isotopique de Gd dans les échantillons lunaires afin de comparer les variations isotopiques des couples de nucléides  $^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$ .

## 4.2 Echantillons analysés et méthodes

Les dix échantillons analysés proviennent de cinq missions Apollo différentes et couvrent l'ensemble des sites de prélèvement sur la Lune, à l'exception de Apollo 11. Il s'agit de

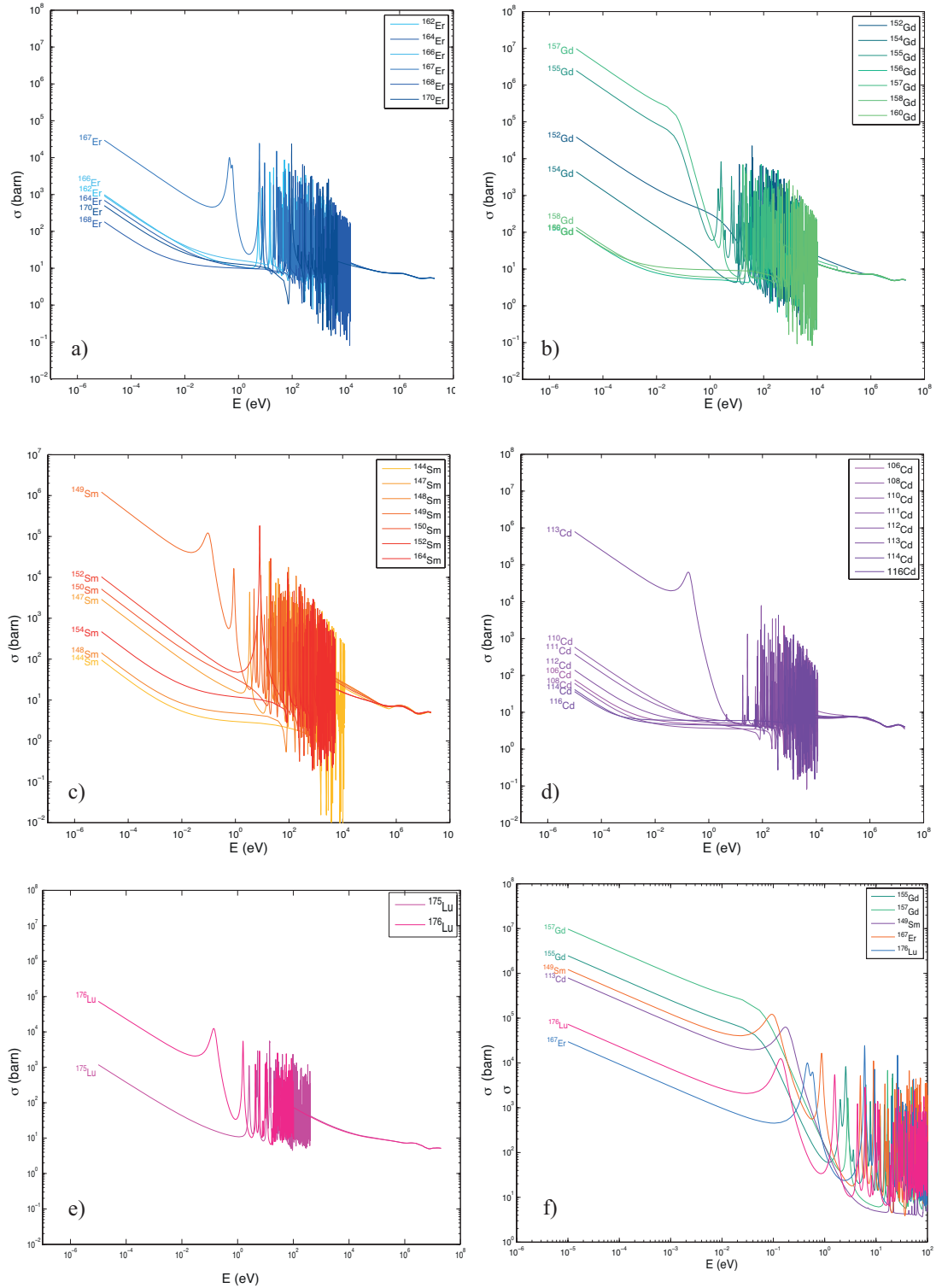


FIGURE 4.4 – Sections efficaces de capture neutronique des isotopes stables de a) Er, b) Gd, c) Sm, d) Cd et e) Lu en fonction de l'énergie des neutrons. f) Comparaison des sections efficaces des nucléides qui capturent des neutrons dans chacun des systèmes isotopiques. (<http://www.nndc.bnl.gov/sigma/>).

trois sols, 14163, 64501 et 74220 (le dernier plutôt décrit comme un verre pyroclastique), quatre basaltes, 74275, 15597, 75055, et 12002, deux brèches, 62295 et 68815 et enfin une norite, 78236. La description de ces échantillons est décrite dans l'article "Er and Yb isotope fractionation in planetary materials". Les méthodes utilisées pour les dissoudre et mesurer la composition isotopique de Er et Gd sont détaillées dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Les compositions isotopiques de Er et Gd ont été mesurées à partir de la même prise d'essai et de la même dissolution pour chacun des échantillons. Les données de compositions isotopiques de Gd pour l'échantillon 74220 ne sont toutefois pas dans ce manuscrit en raison d'une erreur de manipulation.

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Mise en évidence de la capture neutronique

Les rapports isotopiques de Gd mesurés sont reportés dans la Table 4.2. Pour chaque rapport isotopique, les variations par rapport au standard sont exprimé en  $\delta$ , par exemple, pour le rapport  $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$  :

$$\delta = \left( \frac{(^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{ech}}{(^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{std}} - 1 \right) \times 100$$

où  $(^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{std}$  est la moyenne des standards analysés avant et après l'échantillon dans la séquence de mesures spectroscopiques. Afin de faciliter la comparaison avec les valeurs de la littérature, les  $\delta$  ici, sont exprimés en % et les rapports mesurés sont corrigés des fractionnements dépendants de la masse naturel, chimique et spectroscopique par normalisation au rapport  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} = 0.10041$  (Dubois *et al.* 1992).

Les compositions isotopiques de Gd ( $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ ) ont été précédemment mesurées dans l'échantillon 14163 par Lugmair et Marti (1971), Russ *et al.* (1971), et Sands *et al.* (2001), les rapports isotopiques obtenus dans ce travail sont tout à fait similaires à ceux de la littérature. Il n'en est pas tout à fait de même pour l'échantillon 12002 dont la composition isotopique de Gd a également été précédemment mesurée. Les valeurs des rapports isotopiques publiées par Lugmair et Marti (1971) et Burnett *et al.* (1971) sont inférieures à celles de ce travail. Elles sont respectivement de  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} = 0.71567 \pm 0.00005$  et  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} = 1.13633 \pm 0.00007$  pour le premier et de  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} \simeq 0.7150 \pm 0.0002$  et  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} \simeq 1.1366 \pm 0.00025$  pour le second. Toutefois le rapport  $^{157}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ , qui exprime l'effet de la capture neutronique, obtenu par Lugmair et Marti (1971) (1.58778) est en accord avec le rapport obtenu dans ce travail. Ce sont les seuls échantillons que nous avons analysés pour lesquels des valeurs de compositions isotopiques en Gd sont publiées dans la littérature. Les différences observées entre les rapports mesurés de notre travail et ceux de ces précédentes études sont sans doute imputables à la correction du fractionnement dépendant de la masse.

	$^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$	$2\sigma$	$^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$	$2\sigma$	$^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$	$2\sigma$	$^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$	$2\sigma$	$^{156}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$2\sigma$	$^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$	$2\sigma$
14163 - soil 14	0.68015	0.00008	0.94081	0.00010	0.71614	0.00006	1.14056	0.00005	1.38325	0.00005	1.59264	0.00008
$\delta$	-0.085	0.012	0.044	0.011	-0.302	0.008	0.180	0.005	0.130	0.004	0.483	0.005
78236 - norite	0.67965	0.00021	0.94085	0.00025	0.71467	0.00012	1.14173	0.00012	1.38432	0.00006	1.59756	0.00011
$\delta$	-0.158	0.028	0.049	0.024	-0.506	0.018	0.283	0.010	0.206	0.005	0.794	0.009
64501 - soil 16	0.67894	0.00008	0.94182	0.00007	0.71109	0.00007	1.14546	0.00007	1.38719	0.00007	1.61084	0.00006
$\delta$	-0.263	0.013	0.150	0.010	-1.005	0.009	0.610	0.008	0.414	0.009	1.631	0.002
62295 - impact breccia	0.67923	0.00005	0.94169	0.00005	0.71216	0.00003	1.14447	0.00006	1.38639	0.00004	1.60705	0.00007
$\delta$	-0.222	0.010	0.135	0.006	-0.857	0.005	0.523	0.005	0.358	0.004	1.392	0.002
15597 - pigeonite Basal	0.68024	0.00015	0.94074	0.00022	0.71651	0.00010	1.14021	0.00013	1.38296	0.00003	1.59134	0.00004
$\delta$	-0.072	0.031	0.036	0.027	-0.250	0.020	0.150	0.014	0.108	0.004	0.400	0.007
75055 - Ilmenite basalt	0.68067	0.00005	0.94050	0.00007	0.71805	0.00004	1.13877	0.00005	1.38173	0.00004	1.58593	0.00003
$\delta$	-0.011	0.009	0.009	0.008	-0.037	0.007	0.022	0.004	0.020	0.003	0.059	0.004
12002 - olivine Basalt	0.68054	0.00006	0.94058	0.00005	0.71762	0.00001	1.13924	0.00001	1.38211	0.00004	1.58753	0.00001
$\delta$	-0.035	0.015	0.012	0.013	-0.106	0.006	0.057	0.008	0.046	0.002	0.163	0.002
68815 - glassy breccia	0.68072	0.00000	0.94042	0.00000	0.71833	0.00000	1.13856	0.00002	1.38152	0.00001	1.58502	0.00002
$\delta$	-0.003	0.005	-0.001	0.002	-0.004	0.001	-0.001	0.005	0.002	0.003	0.003	0.004
74275 - orange basalt	0.68077	0.00008	0.94055	0.00009	0.71830	0.00005	1.13868	0.00007	1.38160	0.00003	1.58524	0.00001
$\delta$	0.007	0.014	0.014	0.012	-0.007	0.010	0.010	0.009	0.007	0.002	0.016	0.001
standard	0.6807	0.00006	0.94041	0.00007	0.71832	0.00006	1.13853	0.00007	1.38147	0.00006	1.58498	0.00005

TABLE 4.2 – Composition isotopique de Gd mesurée. Les rapports sont normalisés à  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}=0.10041$  (Dubois et al. 1992).  $\delta$  est le changement du rapport isotopique par rapport au standard, exprimé en %.

Il est en effet important de corriger ce fractionnement pour déterminer uniquement la contribution de la capture neutronique sur les rapports isotopiques. Dans le cas de  $^{157}\text{Gd}$ , la capture neutronique dans les échantillons analysés ici est telle qu'elle domine le fractionnement isotopique de Gd. Ceci est moins le cas pour Er. En effet, en dépit du fait que le fractionnement indépendant de la masse de Er soit mesurable, il est moins fort que dans le cas de Gd. La Fig.4.5 illustre bien cet effet. Elle représente les rapports  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  ainsi que  $^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  en fonction de  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  exprimés en  $\delta$ , en ‰ par unité de masse par rapport aux standards, pour toutes les mesures brutes acquises sur chacun des échantillons (sans correction du fractionnement dépendant de la masse). Les erreurs sont égales à deux fois l'écart type du  $\delta$  du standard mesuré par rapport à la moyenne des standard mesurés avant et après au cours de la session d'analyse spectroscopique. Les erreurs sont de 0.1‰ pour  $\delta^{158}\text{Gd}$  et  $\delta^{157}\text{Gd}$ , de 0.066‰ pour  $\delta^{167}\text{Er}$  et de 0.091‰ pour  $\delta^{168}\text{Er}$ . Les mesures du standard ne sont pas représentées sur la Fig.4.5 b) pour ne pas la surcharger, seule la droite de fractionnement de masse du standard est représentée. Pour les deux éléments, les mesures du standard se situent bien sur la droite de fractionnement de masse dont la pente théorique est de 1. La Fig.4.5 a) traduit à la fois le fractionnement dépendant de la masse et la capture neutronique par l'isotope  $^{157}\text{Gd}$ . Les échantillons 68815, 74275 et 74220 n'ont pas été suffisamment exposés au rayonnement cosmique pour que les variations isotopiques de Gd et Er puissent être mesurées significativement dans ces échantillons. Ceci est visible dans la Fig.4.5 et dans la Table 4.2 au regard des deltas de capture mesurés pour Gd. Ceci est confirmé pour l'échantillon 74220 par les travaux de Sands *et al.* (2001) et peut également être expliqué par les jeunes âges d'exposition de ces trois échantillons : 2 Ma pour 68815 (Behrmann *et al.* 1973, Drozd *et al.* 1974), 32 Ma pour 74275 (Eugster *et al.* 1977) et entre 27 et 32 Ma pour 74220 (Kirsten *et al.* 1973, Husain et Schaeffer 1973, Hintenberger *et al.* 1974).

#### 4.3.2 Fractionnements dépendants et indépendants de la masse

Les compositions isotopiques de Er mesurées dans ce travail sont reportées dans la Table 4.3 et sont concordantes avec l'absence de capture neutronique pour ces trois échantillons. Les effets de capture neutronique d'une part et du fractionnement dépendant de la masse d'autre part sur la composition isotopique de Er sont exprimés respectivement par  $\delta\text{Er}_{cap}$  et  $\delta\text{Er}_{dép.}$ . Le premier traduit le fractionnement de capture neutronique corrigé du fractionnement dépendant de la masse et le second, le fractionnement dépendant de la masse corrigé de la contribution de la capture neutronique. La Fig.4.6 représente le schéma géométrique de ces deux corrections.

Les pentes des droites de fractionnement de masse et de capture neutronique sont déter-



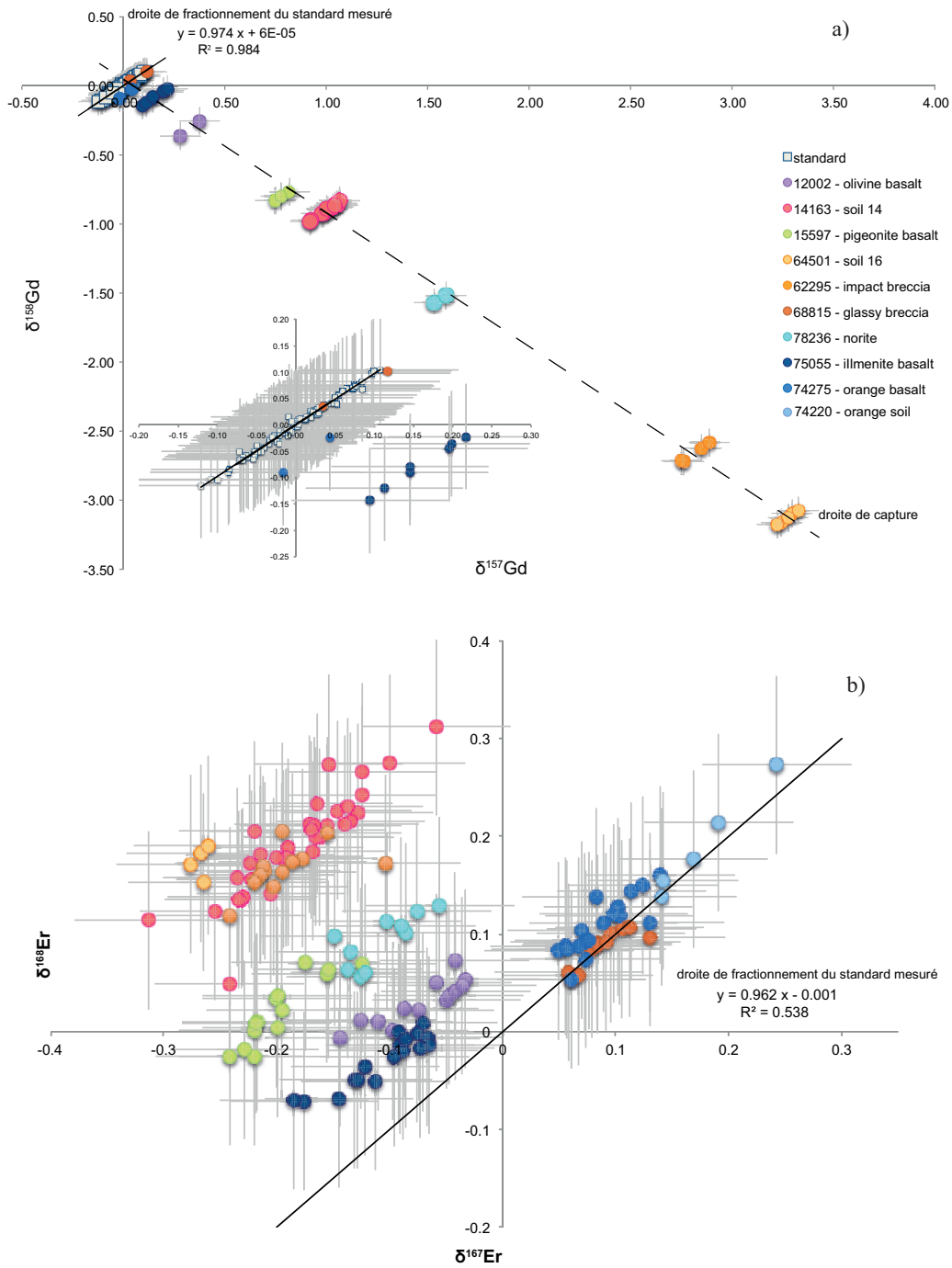


FIGURE 4.5 – Corrélation entre a)  $\delta^{158}\text{Gd}$  et  $\delta^{157}\text{Gd}$  et b)  $\delta^{168}\text{Er}$  et  $\delta^{167}\text{Er}$ . Les  $\delta$  sont exprimés en ‰ par unité de masse par rapport à la masse 160 pour Gd et 166 pour Er.  $^{160}\text{Gd}$  et  $^{166}\text{Er}$  sont tous deux des isotopes stables non affectés par la capture neutronique. Les erreurs sont égales à deux fois l'écart type du  $\delta$  mesuré pour le standard.

	$^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	$2\sigma$	$^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	$2\sigma$	$\delta^{167}\text{Er}/\text{‰}$	$2\sigma$	$\delta^{168}\text{Er}/\text{‰}$	$2\sigma$	$\delta\text{Er}_{\text{capture}}$	$2\sigma$	$\delta\text{Er}_{\text{dépendant de la masse}}$	$2\sigma$
14163 - soil 14	0.68208	0.0006	0.80424	0.00192	-0.182	0.100	0.193	0.103	-0.263	0.035	0.081	0.100
78236 - norite	0.68228	0.0002	0.80475	0.00065	-0.108	0.063	0.093	0.077	-0.141	0.029	0.033	0.052
64501 - soil 16	0.68192	0.0002	0.80377	0.00044	-0.260	0.013	0.193	0.033	-0.310	0.022	0.058	0.071
62295 - impact breccia	0.68217	0.0004	0.80453	0.00128	-0.194	0.069	0.167	0.045	-0.254	0.041	0.059	0.046
15597 - pigeonite basalt	0.68218	0.0003	0.80453	0.00067	-0.196	0.066	0.022	0.069	-0.153	0.021	-0.043	0.066
75055 - ilmenite basalt	0.68224	0.0002	0.80444	0.00050	-0.106	0.074	-0.029	0.053	-0.054	0.023	-0.052	0.058
12002 - olivine basalt	0.68226	0.0002	0.80454	0.00053	-0.074	0.071	0.028	0.047	-0.072	0.028	-0.002	0.053
68815 - glassy breccia	0.68245	0.0003	0.80471	0.00096	0.088	0.044	0.085	0.038	0.002	0.017	0.086	0.039
74275 - orange basalt	0.68237	0.0004	0.80444	0.00148	0.092	0.054	0.118	0.057	-0.019	0.042	0.110	0.093
74220 - orange soil	0.68214	0.0002	0.8035	0.00085	0.177	0.084	0.191	0.107	-0.010	0.018	0.187	0.100

TABLE 4.3 – Composition isotopique de Er mesurée. Les rapports sont corrigés du fractionnement de masse instrumental. Les  $\delta\text{Er}$  sont exprimés en ‰ par unité de masse par rapport à la masse 166. Les modes de calcul de  $\delta\text{Er}_{\text{cap}}$  et  $\delta\text{Er}_{\text{dép}}$  sont détaillés dans le texte.

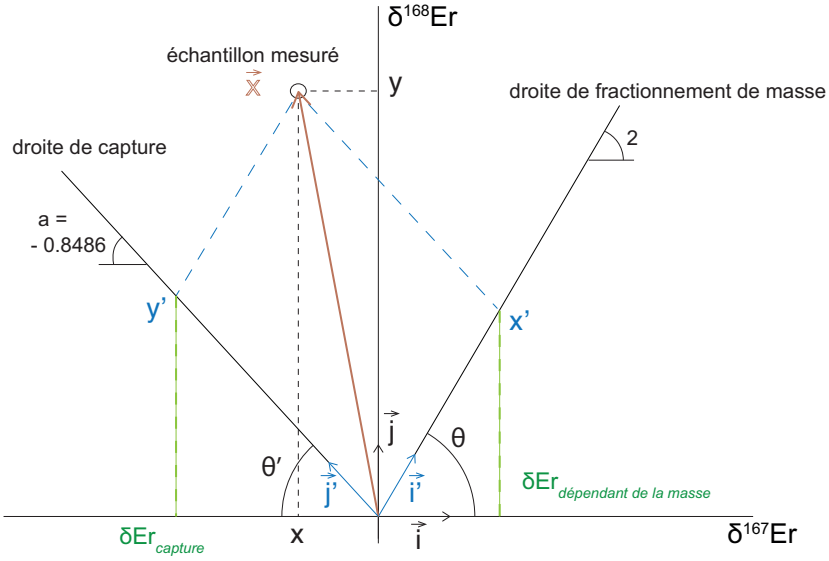


FIGURE 4.6 – Schéma géométrique de la correction de la contribution du fractionnement dépendant de la masse et de la capture neutronique sur  $\delta E_r$ .  $\delta^{167}\text{Er}$  et  $\delta^{168}\text{Er}$  sont ici exprimés en  $\%$  par rapport à la masse 166.

minées ainsi :

La pente de la droite de fractionnement de masse dans cette représentation graphique est égale à  $\Delta M' / \Delta M = (168 - 166) / (167 - 166) = 2$ . Ceci provient de l'approximation au premier ordre du fractionnement de masse, démontrée en annexe de ce chapitre (Eq.B.1). Cette approximation est correcte à quelques ppm près et est ici suffisante au regard des fractionnements isotopiques mesurés.

La pente de la droite de capture est calculée de la façon suivante :  
La production de  $^{168}\text{Er}$  issue de la capture neutronique sur  $^{167}\text{Er}$  peut s'écrire comme nous l'avons vu :

$$d^{168}\text{Er} = {}^{167}\text{Er} \sigma_{167} d\Phi$$

avec  $\sigma_{167}$  la section efficace de capture de  $^{167}\text{Er}$  et  $\Phi$  le flux de neutrons. De la même façon, la perte de  $^{167}\text{Er}$  issue de la capture neutronique peut s'écrire :

$$d^{167}\text{Er} = - {}^{167}\text{Er} \sigma_{167} d\Phi$$

et  $d^{166}\text{Er} = 0$ ,

$$\frac{d^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}} = - \left( \frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}} \right) \sigma_{167} d\Phi$$

Par intégration, avec  $\left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right) = \left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std}$  quand  $\Phi=0$ ,

$$\left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right) = \left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std} e^{-\sigma_{167} \Phi} \quad (4.1)$$

D'autre part, quelle que soit la valeur du flux de neutrons,  $^{167}\text{Er} + ^{168}\text{Er} = \text{constante}$

$$\left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right) + \left(\frac{^{168}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right) = \left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std} + \left(\frac{^{168}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std}$$

En utilisant l'Eq.4.1, on obtient :

$$\left(\frac{^{168}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right) = \left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std} (1 - e^{-\sigma_{167} \Phi}) + \left(\frac{^{168}\text{Er}}{^{166}\text{Er}}\right)_{std}$$

Si on exprime les deux rapports isotopiques en  $\delta$ , on obtient :

$$\frac{\delta^{168}\text{Er}}{1000} = \frac{(^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er})}{(^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er})_{std}} - 1 = \frac{(^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er})_{std}}{(^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er})_{std}} (1 - e^{-\sigma_{167} \Phi})$$

et selon l'Eq.4.1

$$\frac{\delta^{167}\text{Er}}{1000} = \frac{(^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er})}{(^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er})_{std}} - 1 = e^{-\sigma_{167} \Phi} - 1 = - (1 - e^{-\sigma_{167} \Phi})$$

Ainsi, on obtient la pente de la droite de capture neutronique :

$$\frac{\delta^{168}\text{Er}}{\delta^{167}\text{Er}} = - \left(\frac{^{167}\text{Er}}{^{168}\text{Er}}\right)_{std} = a = - 0.8486$$

Cette valeur  $(^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er})_{std}$  est celle du standard mesuré corrigé du fractionnement instrumental. Sur le schéma de la Fig.4.6, le vecteur  $\vec{X}$  représente les mesures de  $\delta^{167}\text{Er}$  et  $\delta^{168}\text{Er}$  en ‰ par rapport à la masse 166 pour un échantillon.

$$\vec{X} = x \vec{i} + y \vec{j} = x' \vec{i}' + y' \vec{j}'$$

avec  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{i}'$  et  $\vec{j}'$  les vecteurs unitaires.

Les coordonnées de  $\vec{i}'$  et  $\vec{j}'$  dans le repère porté par les vecteurs  $\vec{i}$  et  $\vec{j}$  sont  $i'_x$ ,  $i'_y$ ,  $j'_x$  et  $j'_y$  :

$$i'_x = 2 i'_y \text{ et } i'^2_x + i'^2_y = 1 \text{ donc } i'_x = 1/\sqrt{5} \text{ et } i'_y = 2/\sqrt{5}$$

$$j'_x = a j'_y \text{ et } j'^2_x + j'^2_y = 1 \text{ donc } j'_x = 1/\sqrt{1+a^2} \text{ et } j'_y = a/\sqrt{1+a^2}$$

Le vecteur  $\vec{X}$  peut également s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{5} & 1/\sqrt{1+a^2} \\ 2/\sqrt{5} & a/\sqrt{1+a^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = A_0 \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$$

Et encore

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = A_0^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \text{ avec } A_0^{-1} = \frac{1}{a-2} \begin{pmatrix} a\sqrt{5} & -\sqrt{5} \\ -2\sqrt{1+a^2} & \sqrt{1+a^2} \end{pmatrix}$$

Ainsi,

$$x' = \frac{(ax-y)\sqrt{5}}{(a-2)} \text{ et } y' = \frac{(y-2x)\sqrt{(1+a^2)}}{(a-2)}$$

$\delta\text{Er}_{\text{dép}}$  (dépendant de la masse) est la projection du vecteur  $\vec{X}$  sur l'axe porté par  $\vec{i}'$  c'est à dire la droite de fractionnement de masse. La contribution de la capture neutronique exprimée par  $\delta\text{Er}_{\text{cap}}$  (capture) est la projection du vecteur  $\vec{X}$  sur l'axe porté par  $\vec{j}'$ , la droite théorique de capture neutronique.

$$\delta^{167}\text{Er}_{\text{dép}} = x' \cos \theta \text{ et } \tan \theta = \frac{i'_y}{i'_x} = 2$$

$$\delta^{167}\text{Er}_{\text{dép}} = \frac{(ax-y)\sqrt{5}}{(a-2)} \frac{1}{\sqrt{1+(\tan \theta)^2}}$$

$$\delta\text{Er}_{\text{dép}} = \delta^{167}\text{Er}_{\text{dép}} = \frac{(ax-y)\sqrt{5}}{(a-2)} \frac{1}{\sqrt{5}} = \frac{ax-y}{(a-2)}$$

De la même façon :

$$\delta^{167}\text{Er}_{\text{cap}} = y' \cos \theta' \text{ et } \tan \theta' = \frac{j'_y}{j'_x} = a$$

$$\delta^{167}\text{Er}_{\text{cap}} = \frac{(y-2x)\sqrt{(1+a^2)}}{(a-2)} \frac{1}{\sqrt{1+(\tan \theta')^2}}$$

$$\delta^{168}\text{Er}_{\text{cap}} = a \delta^{167}\text{Er}_{\text{cap}}$$

$$\delta\text{Er}_{\text{cap}} = \delta^{167}\text{Er}_{\text{cap}} = \frac{(y-2x)\sqrt{(1+a^2)}}{(a-2)} \frac{1}{\sqrt{(1+a^2)}} = \frac{y-2x}{(a-2)}$$

Cette méthode permet de calculer en  $\delta$  par unité de masse le fractionnement dépendant de la masse de Er pour les échantillons lunaires exposés au rayonnement cosmique et reporté dans l'article "Er and Yb fractionation in planetary materials". Elle permet également de corriger le fractionnement de masse sans normaliser à un rapport d'isotopes stables non affectés par la capture neutronique. Aucun des rapports isotopiques de l'erbium mesurés ici, ne permet en effet, d'appliquer une correction du fractionnement dépendant de la masse par une normalisation.  $^{162}\text{Er}$ ,  $^{164}\text{Er}$  et  $^{170}\text{Er}$  sont très peu abondants pour les deux premiers et tous

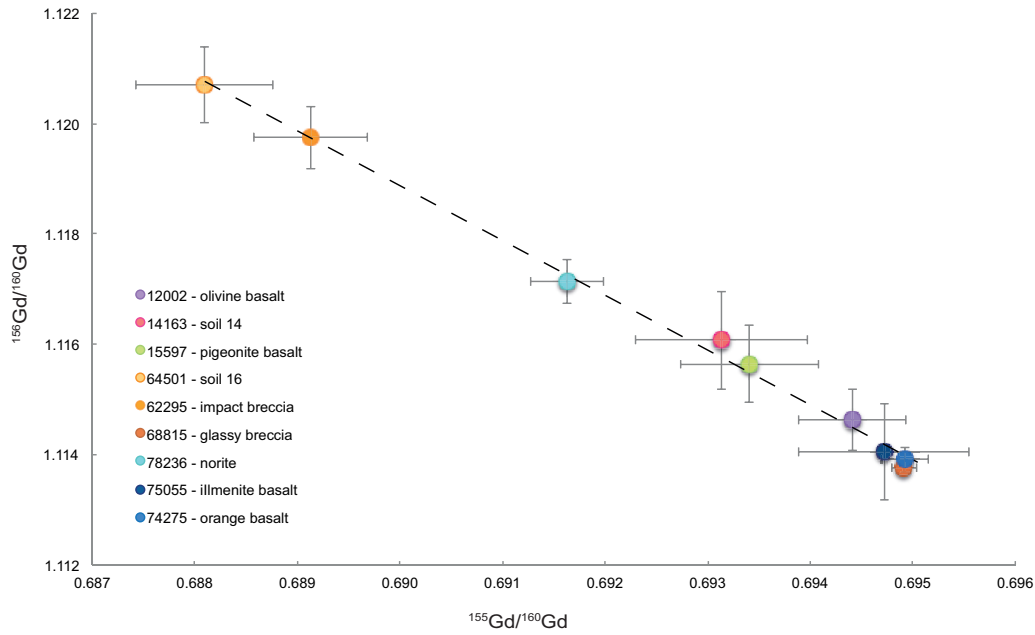


FIGURE 4.7 – Diagramme de corrélation de capture neutronique. Rapports non normalisés  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ . Les erreurs sont égales à deux fois l'écart type des rapports mesurés pour chaque échantillon. La droite de pente -1 est la droite théorique de capture.

trois sont interférés par des isotopes de Yb ou Dy présents dans la solution analysée.

La preuve de la capture neutronique sur un nucléide est apportée dans la littérature par la corrélation entre les rapports  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ . La pente théorique de ce type de corrélation est de -1. Nous avons reporté dans les Fig.4.7, 4.8 et 4.9 les rapports  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et enfin  $^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  en fonction de  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ . Aucun de ces rapports n'est normalisé, ce qui permet de comparer la contribution de la capture neutronique dans les trois systèmes isotopiques. L'évidence de la capture neutronique sur le nucléide  $^{157}\text{Gd}$  ne fait aucun doute, par contre l'effet est moins visible sur le diagramme de corrélation de  $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et absolument pas manifeste dans le cas de  $^{167}\text{Er}$ . La contribution du fractionnement dépendant de la masse dans ce dernier cas est trop importante pour mettre en évidence la capture neutronique sans normalisation. Comme nous l'avons vu, une correction du fractionnement dépendant de la masse par normalisation est impossible dans le cas de Er. Dans les précédentes études, ce type de correction est obtenu par normalisation des rapports mesurés au rapport  $^{110}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$  dans le cas de Cd (Sands *et al.* 2001), et par rapport à  $^{147}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$  (Lugmair *et al.* 1975, Sands *et al.* 2001) dans le cas de Sm. Depuis les travaux de Hidaka et Ebihara (1995), la correction sur la composition isotopique de Gd ( $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ ) est réalisée

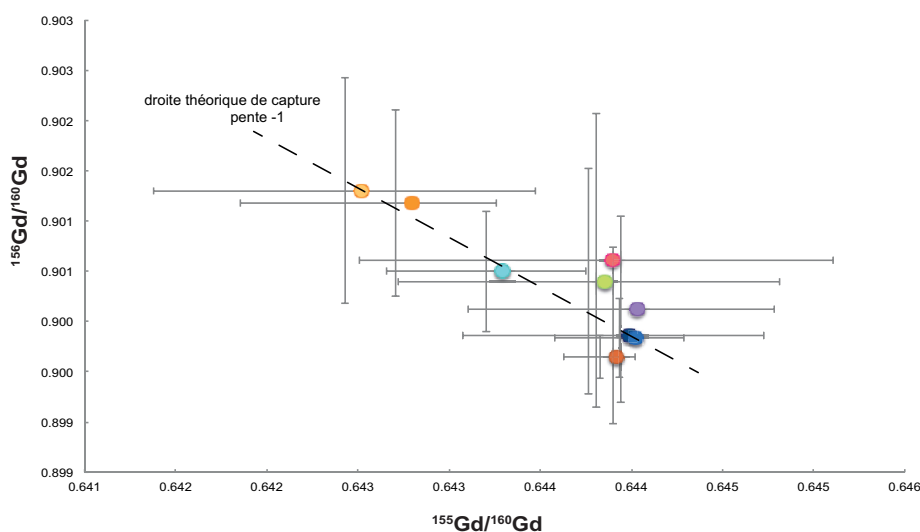


FIGURE 4.8 – *Diagramme de corrélation de capture neutronique. Rapports non normalisés  $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  en fonction de  $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ . Les erreurs sont égales à deux fois l'écart type des rapports mesurés pour chaque échantillon.*

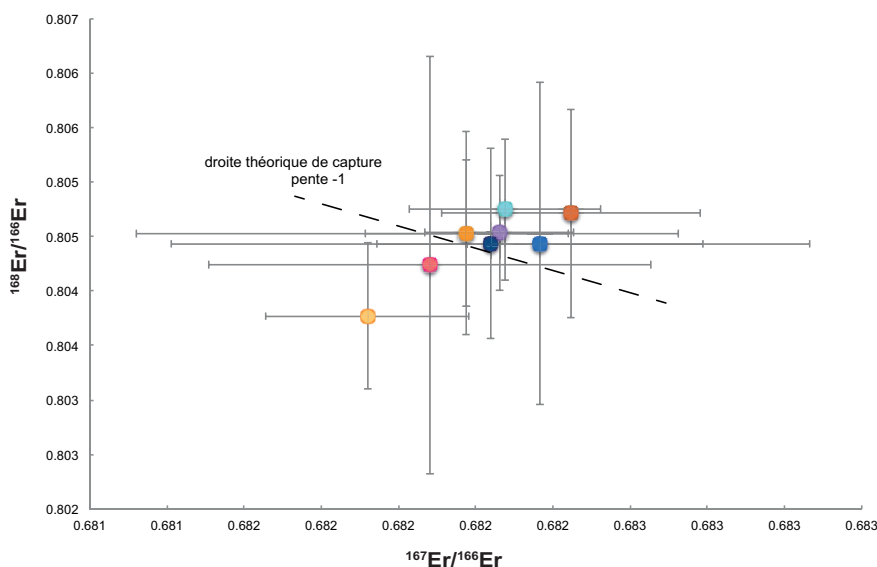


FIGURE 4.9 – *Diagramme de corrélation de capture neutronique. Rapports non normalisés  $^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  en fonction de  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ . Les erreurs sont égales à deux fois l'écart type des rapports mesurés pour chaque échantillon.*

par normalisation au rapport  $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  obtenu pour chaque échantillon par itération en considérant que  $(^{155}\text{Gd}+^{156}\text{Gd})/^{160}\text{Gd}$  est constant et égal à 0.9361 (valeur obtenue sur un échantillon non irradié)(Sands *et al.* 2001, Hidaka *et al.* 2009). La normalisation interne au rapport  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  est également utilisée (Hidaka et Ebihara 1995) mais peut être source

d'erreur dans la mesure où, d'une part, l'isotope stable  $^{154}\text{Gd}$  est peu abondant et, d'autre part, est potentiellement produit par capture neutronique puis désintégration radioactive par  $^{153}\text{Eu}$ . Les variations isotopiques induites sur  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  par la contribution de Eu sont toutefois très faibles (Hidaka *et al.* 2000) et la valeur obtenue ici pour l'échantillon 14163, par normalisation à  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  est identique (aux erreurs près) à celle obtenue par Sands *et al.* (2001) par normalisation à  $(^{155}\text{Gd}+^{156}\text{Gd})/^{160}\text{Gd}$ .

#### 4.3.3 Comparaison des variations isotopiques de Er et Gd dues à la capture neutronique

La comparaison des variations isotopiques relatives de plusieurs systèmes de nucléides est apportée dans la littérature par le rapport des  $\epsilon$  des différents systèmes.  $\epsilon$  définit le nombre de neutrons capturés par atome pour un nucléide donné (Russ *et al.* 1971). Par exemple, dans le cas de  $^{149}\text{Sm}$ ,  $\epsilon$  est calculé ainsi :

$$\epsilon_{Sm} = \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech} - (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}}{1 + (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}}$$

L'ampleur de la capture neutronique pour divers nucléides, et donc la valeur des  $\epsilon$ , dépendent des sections efficaces de capture de chacun d'entre eux, et reflète l'intensité du flux de neutrons. Le rapport expérimental  $\epsilon_{^{149}\text{Sm}}/\epsilon_{^{157}\text{Gd}}$  peut être comparé directement au rapport des moyennes des sections efficaces de capture neutronique de  $^{149}\text{Sm}$  et  $^{157}\text{Gd}$  pour le spectre d'énergie des neutrons :  $\epsilon_{^{149}\text{Sm}}/\epsilon_{^{157}\text{Gd}} = \sigma_{149}/\sigma_{157}$  où  $\sigma_M$  est la section efficace de capture d'un nucléide de masse M moyennée sur l'ensemble du spectre d'énergie des neutrons (Russ *et al.* 1971, Lingenfelter *et al.* 1972, Sands *et al.* 2001, Hidaka *et al.* 2000). La relation entre le terme  $\epsilon$  et la section efficace de capture est démontrée dans l'annexe B de ce chapitre.

Les valeurs des  $\epsilon$  calculées à partir des mesures acquises dans ce travail ainsi que la comparaison des variations isotopiques relatives induites par la capture neutronique sur les trois systèmes de nucléides étudiés ici, sont données en Annexe D de ce chapitre.

Nous avons préféré, dans ce travail, calculer les variations des compositions isotopiques de Gd et Er dues à la capture par une autre méthode. Ces variations sont nommées  $\Delta$  et traduisent de la même façon que  $\epsilon$  le nombre de réactions nucléaires pour un nucléide donné. C'est la première fois que l'ampleur de la capture neutronique est évaluée par un autre paramètre que  $\epsilon$  conventionnellement utilisé dans toutes les études depuis les travaux de (Russ *et al.* 1971) et (Lingenfelter *et al.* 1972). Nous montrerons que le rapport des mesures expérimentales  $\Delta$  est plus proche du rapport des sections efficaces de capture que le rapport des  $\epsilon$  pour le système de nucléides  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  étudié ici.

Les valeurs de  $\epsilon$  sont déterminées à partir des rapports isotopiques des nucléides impliqués dans la réaction de capture corrigés du fractionnement dépendant de la masse. Généralement ces rapports sont normalisés. Comme nous l'avons vu, la normalisation des rapports isoto-



	Gd $\Delta^{155}\text{Gd}$ (10-3)	$2\sigma$	Gd $\Delta^{157}\text{Gd}$ (10-3)	$2\sigma$	Er $\Delta^{167}\text{Er}$ (10-3)	$2\sigma$	Gd $\Delta^{155}\text{Gd}/\Delta^{157}\text{Gd}$	$2\sigma$	Er/Gd $\Delta^{167}\text{Er}/\Delta^{157}\text{Gd}$	erreur
14163 - soil 14	-0.502	0.021	-2.109	0.015	-0.177	0.028	0.2380	0.010	0.0838	0.013
78236 - norite	-0.779	0.003	-3.438	0.024	-0.094	0.022	0.2265	0.001	0.0275	0.006
64501 - soil 16	-1.613	0.035	-7.085	0.017	-0.212	0.047	0.2277	0.005	0.0299	0.007
62295 - impact breccia	-1.396	0.013	-6.057	0.014	-0.172	0.032	0.2306	0.002	0.0284	0.005
15597 - pigeonite basalt	-0.424	0.020	-1.751	0.010	-0.106	0.019	0.2423	0.012	0.0603	0.011
75055 - ilmenite basalt	-0.080	0.010	-0.258	0.017	-0.038	0.021	0.3105	0.051	0.1467	0.083
12002 - olivine basalt	-0.176	0.013	-0.712	0.040	-0.047	0.018	0.2466	0.005	0.0665	0.025

TABLE 4.4 – Variations isotopiques dues à la capture neutronique exprimées en  $\Delta$ . Les erreurs du rapport  $\Delta^{167}\text{Er}/\Delta^{157}\text{Gd}$  sont calculées par propagation des erreurs en  $2\sigma$  des termes du rapport.

piques de l'erbium est impossible dans le cas des mesures réalisées ici. Aussi, nous avons déterminé les variations des rapports  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  dues uniquement à la capture de neutrons par  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  pour les sept échantillons dont les effets du rayonnement cosmique ont pu être mis en évidence sans aucune normalisation. Les valeurs  $\Delta^{167}\text{Er}$ ,  $\Delta^{157}\text{Gd}$ , et  $\Delta^{155}\text{Gd}$  ont été calculées selon la méthode décrite en Annexe C de ce chapitre pour les sept échantillons pour lesquels l'effet du rayonnement cosmique a été mis en évidence. Elles sont reportées dans la Table 4.4.

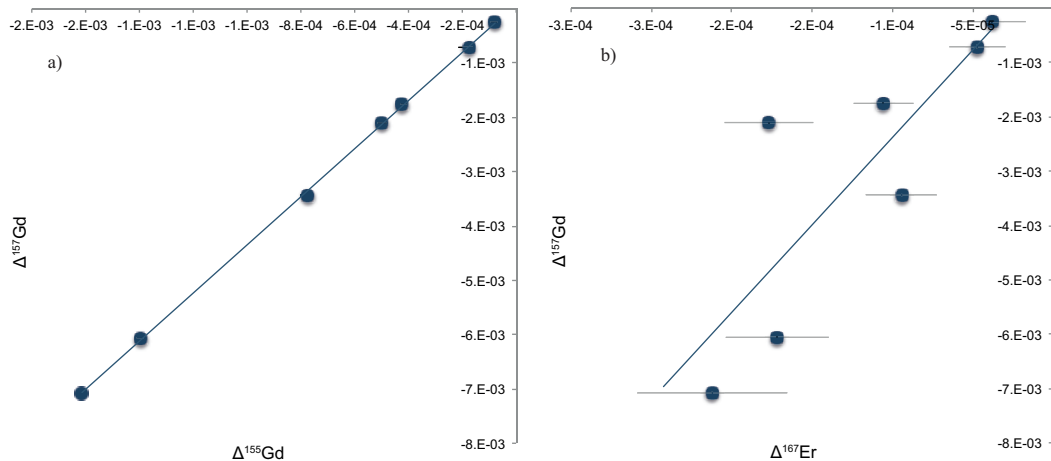


FIGURE 4.10 – Corrélations entre  $\Delta^{157}\text{Gd}$ ,  $\Delta^{155}\text{Gd}$  et  $\Delta^{167}\text{Er}$  les nombres de neutrons capturés respectivement par les nucléides  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{155}\text{Gd}$  et  $^{167}\text{Er}$ . Les erreurs non indiquées sont inférieures à la taille des symboles.

La Fig.4.10 représente les corrélations obtenues entre  $\Delta^{167}\text{Er}$ ,  $\Delta^{157}\text{Gd}$ , et  $\Delta^{155}\text{Gd}$ . La corrélation évidente Fig.4.10 a) reflète sans ambiguïté que les sections efficaces de capture de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  sont reliées par une relation de proportionnalité au niveau d'énergie des neutrons où se situent ces captures, typiquement dans le domaine thermique où la section efficace de tout nucléide varie selon la loi en  $1/v$ . A l'inverse, l'absence de corrélation obtenue entre  $\Delta^{167}\text{Er}$  et  $\Delta^{157}\text{Gd}$  (Fig.4.10 b) indique que les neutrons absorbés par  $^{167}\text{Er}$  et  $^{157}\text{Gd}$  le sont à des énergies différentes.

Nous avons reporté les rapports des sections efficaces  $\sigma_{^{155}\text{Gd}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  et  $\sigma_{^{167}\text{Er}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  en fonction de l'énergie des neutrons dans la Fig.4.11. La corrélation expérimentale obtenue

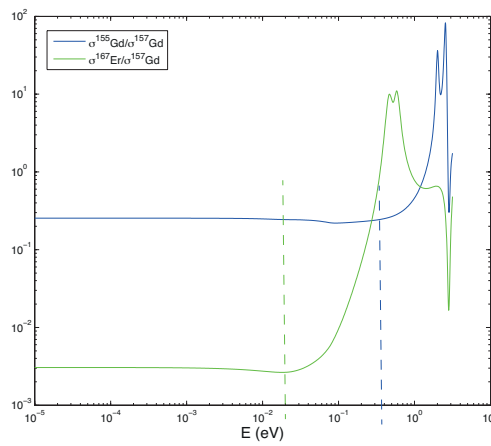


FIGURE 4.11 – *Rapports des sections efficaces de capture  $\sigma_{^{155}\text{Gd}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  et  $\sigma_{^{167}\text{Er}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  en fonction de l'énergie des neutrons.*

Fig.4.10 a) implique que l'énergie des neutrons capturés par  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  se situent dans le domaine où  $\sigma_{^{155}\text{Gd}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  est constant. L'absence de corrélation de la Fig.4.10 b) indique que l'énergie des neutrons doit correspondre à un domaine où  $\sigma_{^{167}\text{Er}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  varie. Ainsi, on peut déterminer la gamme énergétique des neutrons impliqués dans ces réactions de capture au regard de la Fig.4.11 : entre 0.03 eV et 0.5 eV.

Les variations isotopiques relatives de deux systèmes de nucléides impliqués dans des réactions de capture neutronique sont directement liées aux variations relatives des sections efficaces de capture et permettent de déterminer le spectre d'énergie des neutrons pour un échantillon donné. La comparaison des valeurs expérimentales  $\Delta^{167}\text{Er}/\Delta^{157}\text{Gd}$  et  $\Delta^{155}\text{Gd}/\Delta^{157}\text{Gd}$  avec les rapports des sections efficaces  $\sigma_{^{155}\text{Gd}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  et  $\sigma_{^{167}\text{Er}}/\sigma_{^{157}\text{Gd}}$  pour une gamme d'énergie de neutrons comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{0.5}$  eV est représenté Fig.4.12 a). Les variations isotopiques relatives mesurées sont tout à fait concordantes avec les rapports des sections efficaces de capture des trois nucléides en jeu pour tous les échantillons à l'exception de 75055. La Fig. 4.12 b) représente la comparaison des variations isotopiques relatives mesurées exprimées

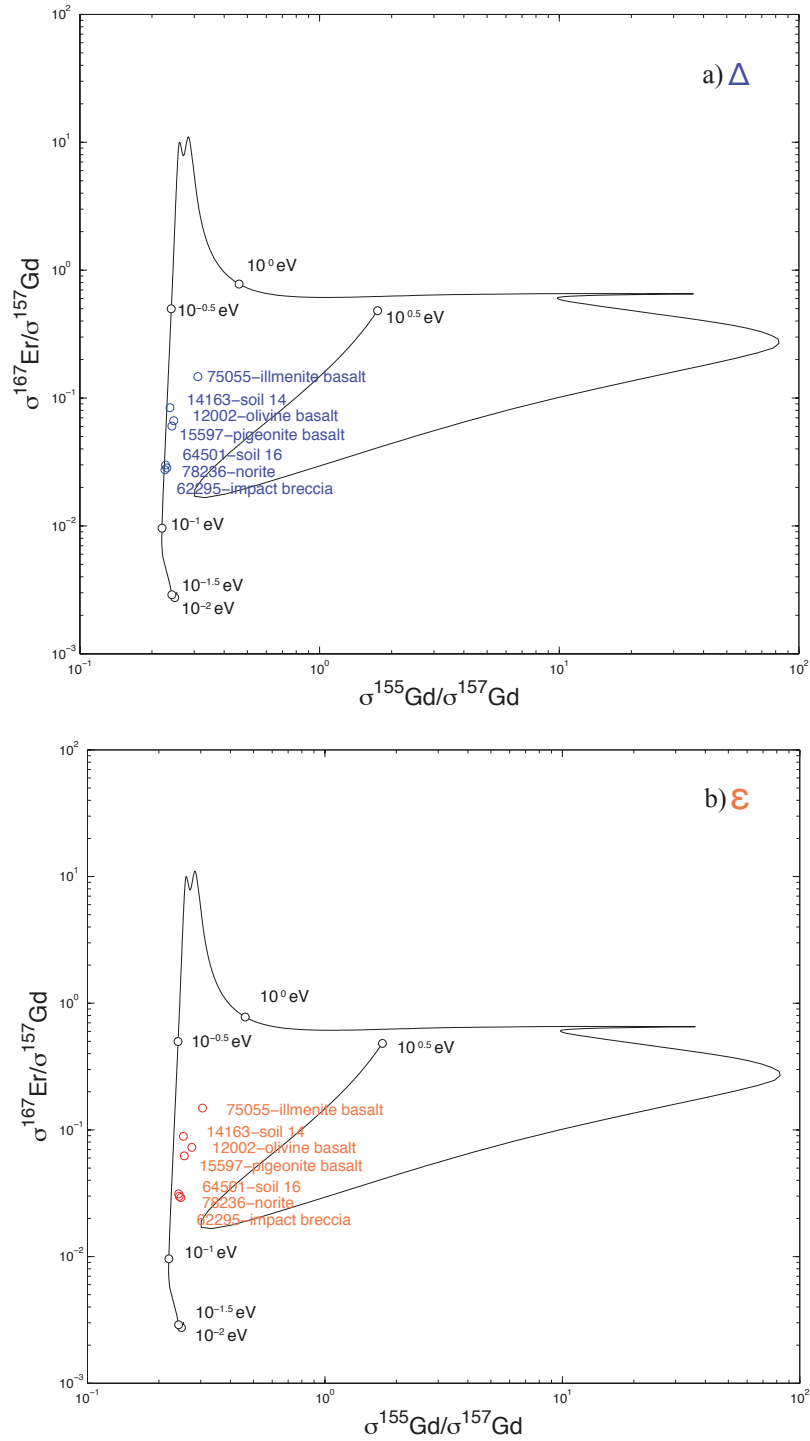


FIGURE 4.12 – Comparaison des rapports des valeurs expérimentales  $\Delta$  et  $\epsilon$  avec les rapport des sections efficaces de capture. La courbe représente le rapports des sections efficaces  $\sigma^{167}\text{Er}/\sigma^{157}\text{Gd}$  en fonction du rapport  $\sigma^{155}\text{Gd}/\sigma^{157}\text{Gd}$  pour une gamme d'énergie de neutrons comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{0.5}$  eV. Les points sont les rapports expérimentaux a)  $\Delta^{167}\text{Er}/\Delta^{157}\text{Gd}$  en fonction de  $\Delta^{155}\text{Gd}/\Delta^{157}\text{Gd}$  et b)  $\epsilon^{167}\text{Er}/\epsilon^{157}\text{Gd}$  en fonction de  $\epsilon^{155}\text{Gd}/\epsilon^{157}\text{Gd}$ .

cette fois en  $\epsilon$  avec les rapports des sections efficaces de capture. Les variations théoriques et mesurées expérimentalement sont dans ce cas un peu moins concordantes. Ceci provient sans doute de l'approximation qui est faite pour relier le calcul de  $\epsilon$  à la section efficace (voir Annexe B de ce chapitre). La variation de l'abondance du nucléide qui capte les neutrons est en effet considérée comme négligeable au regard de la variation du rapport isotopique. Par contre, le calcul des variations isotopiques exprimées en  $\Delta$  traduit le nombre de neutrons capturés par un nucléide donné sans approximation concernant la réaction de capture ; seule une approximation linéaire du fractionnement de masse est introduite dans le calcul de  $\Delta$ . Ainsi, nous avons développé une méthode qui permet d'évaluer l'ampleur de la capture neutronique sur un nucléide sans avoir recours à la normalisation qui dans le cas d'échantillons soumis au rayonnement cosmique peut être source d'erreurs au vu des nombreuses réactions nucléaires, et sans faire d'approximation relative à la réaction de capture elle même.

#### 4.3.4 Effet de capture par $^{176}\text{Lu}$ sur les compositions isotopiques de Hf et Yb

Comme nous l'avons montré dans l'article "*Er and Yb isotopes fractionation in planetary materials*", les effet de la capture de neutrons par  $^{176}\text{Lu}$  sont visibles dans les échantillons lunaires sur la composition isotopique de Yb, plus particulièrement sur  $^{176}\text{Yb}$ . La contribution du lutécium sur les signaux mesurés à la masse 176 est en effet calculée à partir des mesures de  $^{175}\text{Lu}$ . Le rapport  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  dans les échantillons irradiés est inférieur au rapport utilisé pour les corrections ce qui induit une surcorrection sur l'isotope  $^{176}\text{Yb}$ .

La question se pose de savoir si l'on peut estimer la variation du rapport  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  due à la capture neutronique par  $^{176}\text{Lu}$  à partir de variations isotopiques de capture exprimées en  $\epsilon$  et mesurées sur d'autres systèmes à l'aide des sections efficaces de capture des divers nucléides. On peut écrire :

$$^{176}\text{Yb}_{corr} = ^{176}\text{Yb}_{terr} - ^{175}\text{Lu}_{mes} \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{ech}$$

avec  $^{176}\text{Yb}_{terr}$  qui correspond à l'abondance de l'isotope  $^{176}\text{Yb}$  du même échantillon non irradié. D'autre part, la capture de neutron par  $^{176}\text{Lu}$  se traduit sur le rapport  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  de la façon suivante :

$$\left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{ech} \approx \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{std} (1 - \langle \sigma_{^{176}\text{Lu}} \rangle \Psi)$$

avec  $\langle \sigma_{^{176}\text{Lu}} \rangle$  la section efficace de capture de  $^{176}\text{Lu}$  et  $\Psi$  la fluence des neutrons. Ainsi :

$$\left( \frac{^{176}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{corr} = \left( \frac{^{176}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{terr} - \left( \frac{^{175}\text{Lu}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{mes} \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{std} (1 - \langle \sigma_{^{176}\text{Lu}} \rangle \Psi)$$

La contribution de la correction en lutécium sur le rapport  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  due à l'exposition d'un échantillon au rayonnement cosmique est donc évaluée par  $V$  :

$$V = \left( \frac{^{175}\text{Lu}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{mes} \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{std} < \sigma_{^{176}\text{Lu}} > \Psi$$

La fluence des neutrons peut être estimée à partir des variations de compositions isotopiques dues à la capture neutronique, exprimées en  $\epsilon$ , mesurées sur d'autres systèmes de nucléides, par exemple, Sm ou Gd (Lugmair *et al.* 1975, Nyquist *et al.* 1995, Hidaka *et al.* 2000) :

$$\Psi = \frac{\epsilon_{^{149}\text{Sm}}}{< \sigma_{^{149}\text{Sm}} >} \quad \text{ou} \quad \Psi = \frac{\epsilon_{^{157}\text{Gd}}}{< \sigma_{^{157}\text{Gd}} >}$$

Le terme  $V$  dépend essentiellement du rapport des sections efficaces de capture et de la variation de composition isotopique due à la capture du système utilisé pour l'estimation, par exemple dans le cas de  $^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  :

$$V = \left( \frac{^{175}\text{Lu}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{mes} \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{std} \frac{< \sigma_{^{176}\text{Lu}} >}{< \sigma_{^{149}\text{Sm}} >} \epsilon_{^{149}\text{Sm}}$$

Afin d'estimer les variations de composition isotopique en Lu, le système  $^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  semble être approprié dans la mesure où les sections efficaces de capture des deux nucléides  $^{149}\text{Sm}$  et  $^{176}\text{Lu}$  présentent toutes deux une résonance d'approximativement même énergie (Fig.4.4). La Fig. 4.13 représente le rapport des sections efficaces de capture  $\sigma_{^{176}\text{Lu}}/\sigma_{^{149}\text{Sm}}$  en fonction de l'énergie des neutrons. Dans le domaine thermique, jusqu'à 0.01 eV, le rapport des sections

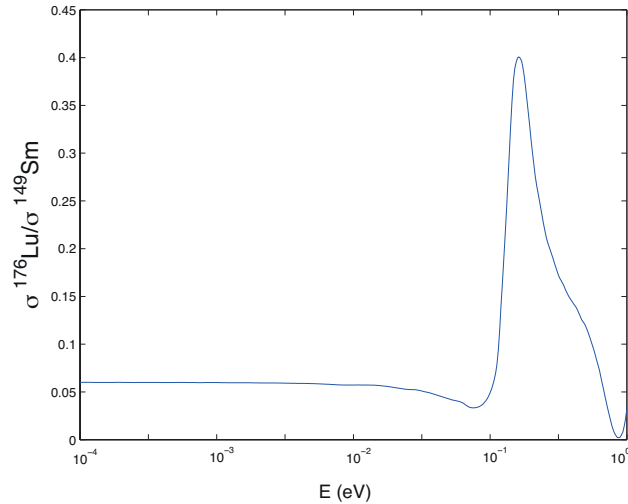


FIGURE 4.13 – *Rapports des sections efficaces de capture  $\sigma_{^{176}\text{Lu}}/\sigma_{^{149}\text{Sm}}$  en fonction de l'énergie des neutrons.*

efficaces de capture est de 0.06, il est d'environ 0.025 à 0.1 eV et peut aller jusqu'à 0.4 à environ 0.2 eV. Afin de comparer les variations dues à la surcorrection en Lu théoriques et

mesurées sur le rapport  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ , prenons l'exemple de l'échantillon 14163 pour lequel nous disposons dans la littérature de valeurs de  $\epsilon_{^{149}\text{Sm}}$ . Dans les travaux de Sands *et al.* (2001),  $\epsilon_{^{149}\text{Sm}}=2.73 \cdot 10^{-3}$ , ainsi, on obtient :

$$V = 4.53 \cdot 10^{-5} \frac{< \sigma_{^{176}\text{Lu}} >}{< \sigma_{^{149}\text{Sm}} >}$$

$$\text{avec } \left( \frac{^{175}\text{Lu}}{^{172}\text{Yb}} \right)_{mes} = 0.6248 \text{ et } \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{175}\text{Lu}} \right)_{std} = 0.02656 \text{ (Blichert-Toft } et al. 1997)$$

Pour un rapport de sections efficaces allant de 0.025 (première résonance) à 0.06 (domaine thermique), la surcorrection sur le rapport  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  varie de  $1.1 \cdot 10^{-6}$  à  $2.6 \cdot 10^{-6}$ . Ces valeurs correspondent à des variations environ 30 et 70 fois inférieures à celle mesurée obtenue par comparaison avec le rapport mesuré  $^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$  qui lui, n'est affecté ni directement, ni indirectement par le rayonnement cosmique (Table 1 de l'article). La surcorrection mesurée correspond à un rapport de sections efficaces  $\sigma_{^{176}\text{Lu}}/\sigma_{^{149}\text{Sm}}$  de 1.8. Cette différence entre l'évaluation théorique et la surcorrection mesurée peut concerner d'une part des effets analytiques dues au fractionnement dépendant de la masse du lutécium ou à nos corrections d'interférences isobariques (l'absence de Hf est vérifiée au cours de la mesure spectroscopique) et d'autre part l'énergie des neutrons mis en jeu dans les réactions de capture des différents nucléides  $^{149}\text{Sm}$  et  $^{176}\text{Lu}$ . La section efficace de capture de  $^{176}\text{Lu}$  possède en effet, une résonance forte dans le domaine épithermique, à environ 1.7 eV, qui se traduit par un rapport de sections efficaces  $\sigma_{^{176}\text{Lu}}/\sigma_{^{149}\text{Sm}}$  égal à 65. La surcorrection mesurée sur  $^{176}\text{Yb}$  peut ainsi être expliquée si l'on envisage la présence de neutrons épithermiques dans le flux.

La même estimation peut être envisagée alors, à partir des variations isotopiques de capture de l'erbium mesurées dans ce travail. Dans le domaine des neutrons lents, c'est à dire jusqu'à 0.01 eV, la surcorrection calculée est de  $1.1 \cdot 10^{-5}$ , à 0.1 eV, elle est de  $5.5 \cdot 10^{-5}$  ce qui correspond à des variations environ 7 à 1.5 fois inférieures à la surcorrection mesurée. Ces estimations théoriques réalisées à partir de  $\epsilon_{^{167}\text{Er}}$  sont bien plus proches ( $\sim 10$  fois) de la surcorrection mesurée. Le même calcul avec  $\epsilon_{^{157}\text{Gd}}$  donne des estimations théoriques 160 et 16 fois inférieurs à la surcorrection mesurée pour des énergies de neutrons respectivement inférieure à 0.01 eV et égale à 0.1 eV.

Au vue de ces différents calculs, et si l'on considère qu'aucun problème analytique ne fausse les résultats, les variations isotopiques de Er semblent être les plus appropriées pour corriger les effets de capture par  $^{176}\text{Lu}$  sur la composition isotopique de Yb dans l'échantillon 14163.

Ceci démontre d'une part, l'importance du choix du système isotopique utilisé pour évaluer et corriger les effets de capture, plus particulièrement lorsqu'il est nécessaire de tenir compte des captures de neutrons épithermiques et d'autre part l'incidence importante des valeurs de sections efficaces de capture effectives pour estimer la fluence des neutrons.

La capture neutronique par  $^{176}\text{Lu}$  doit être également prise en compte dans les études d'échantillons soumis au rayonnement cosmique par le chronomètre  $^{176}\text{Lu}$ - $^{176}\text{Hf}$ . Si l'on considère uniquement la capture par  $^{176}\text{Lu}$  et que l'on néglige les captures par  $^{177}\text{Hf}$  et  $^{178}\text{Hf}$ , la correction sur le rapport  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  peut être écrite ainsi :

$$^{177}\text{Hf}_{mes} = ^{177}\text{Hf}_{terr} + ^{176}\text{Lu} < \sigma_{^{176}\text{Lu}} > \Psi$$

$$\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{mes} = \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}_{terr} + ^{176}\text{Lu} < \sigma_{^{176}\text{Lu}} > \Psi}$$

$$\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{mes} = \frac{(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{terr}}{1 + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}) < \sigma_{^{176}\text{Lu}} > \Psi}$$

On peut donc calculer le rapport  $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{terr}$  corrigé du rayonnement cosmique :

$$\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{terr} = \left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{mes} \left[ 1 + \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{terr} < \sigma_{^{176}\text{Lu}} > \Psi \right]$$

L'estimation de la fluence peut, de la même façon que pour Yb, être réalisée à partir des variations isotopiques dues à la capture exprimées en  $\epsilon$ .

Les travaux de Sprung *et al.* (2010) s'intéressent aux effets de capture neutronique par  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$  et  $^{176}\text{Lu}$  sur le chronomètre  $^{176}\text{Lu}$ - $^{176}\text{Hf}$ . Ils ont essentiellement évalué les incidences de la capture neutronique par  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$  en modélisant pour les trois nucléides les effets de capture en prenant en compte les différents niveaux d'énergie des neutrons. Ils démontrent tout d'abord que l'incidence de ces effets ne peut être significative que pour les échantillons (ou minéraux) dont le rapport Lu/Hf est très grand ( $\gg 50$ ) et sont exposés aux rayons cosmiques pendant plus de 150 Ma. Ensuite, ils montrent que la mesure de la composition isotopique non-radiogénique de Hf peut être utilisée pour évaluer et corriger les effets de capture neutronique dans le domaine épithermique ( $\geq 1$  eV) des neutrons.

La principale difficulté pour évaluer la fluence des neutrons d'un échantillon donné et corriger l'effet du rayonnement cosmique sur un autre système isotopique réside dans la détermination des sections efficaces de capture des deux nucléides considérés, sachant que l'énergie des neutrons dépend de la composition chimique et de la profondeur sous la surface. Les quantifications des effets indirects de l'interaction des rayons cosmiques avec la matière sont directement conditionnées par une meilleure connaissance du spectre d'énergie des neutrons.

#### 4.3.5 Correction des effets de capture

Le spectre d'énergie des neutrons est généralement défini par le rapport  $\epsilon_{^{157}\text{Gd}}/\epsilon_{^{149}\text{Sm}}$  qui combine uniquement les systèmes Gd et Sm pour l'étude du sol lunaire (Lingenfelter *et al.* 1972, Russ *et al.* 1972, Russ 1973, Curtis et Wasserburg 1975, Hidaka *et al.* 2000). Les principales raisons de ces choix sont que 1)  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$  sont les nucléides qui captent le plus

facilement des neutrons et 2) que la section efficace de capture de  $^{149}\text{Sm}$  présente des résonances à des niveaux d'énergie différents et supérieurs à  $^{157}\text{Gd}$ . Seuls les travaux de Sands *et al.* (2001) utilisent également les variations des rapports isotopiques de Cd pour définir le spectre d'énergie des neutrons. Quels que soient les échantillons lunaires analysés, toutes ces études arrivent à la conclusion que les spectres de neutrons sont plus énergétiques que les valeurs théoriques calculées par Lingenfelter *et al.* (1972). Grâce aux variations isotopiques de  $^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er}$  mesurés dans ce travail et à leur comparaison avec celles de  $^{157}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ , nous avons démontré que le proxy Gd/Sm est sans doute une bonne approximation pour déterminer le spectre d'énergie des neutrons thermiques mais qu'il est insuffisant dans le domaine des neutrons épithermiques, domaine où les sections efficaces ne suivent pas une loi en  $1/v$ .

Les systèmes Sm et/ou Gd sont communément utilisés pour évaluer la fluence des neutrons d'un échantillon et corriger ainsi les effets induits par le rayonnement cosmique sur d'autres systèmes isotopiques (Lugmair *et al.* 1975).

Les mesures de variations isotopiques de Sm et Gd dues à la capture neutronique permettent à Leya *et al.* (2003) de corriger les effets du rayonnement cosmique (réactions de capture et de spallation) sur les compositions isotopiques de plusieurs systèmes impliquant les nucléides  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{98}\text{Ru}$  et  $^{182}\text{W}$ .

Les travaux de Nyquist *et al.* (1995), Rankenburg *et al.* (2006), Boyet et Carlson (2007) utilisent les variations isotopique du rapport  $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Sm}$  pour estimer directement la contribution de la capture neutronique sur la composition isotopique de Nd en utilisant la section efficace de capture effective  $\langle\sigma^{142}\text{Nd}\rangle$  et la fluence des neutrons incidents déterminée à partir des mesures expérimentales et de la section efficace de capture effective  $\langle\sigma^{149}\text{Sm}\rangle$ . Ils évaluent également la pertinence de l'utilisation du rapport  $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$  comme rapport de normalisation dans la mesure où un excès de  $^{152}\text{Sm}$  peut être produit par capture neutronique puis désintégration radioactive de  $^{151}\text{Eu}$ . Ces trois études n'utilisent toutefois pas la même section efficace de capture  $\langle\sigma^{149}\text{Sm}\rangle$  pour leur corrections. Boyet et Carlson (2007) ont montré que les résultats obtenus étaient significativement différents pour des valeurs de section efficace de capture différentes. Ceci démontre l'importance de la connaissance du spectre d'énergie des neutrons pour un échantillon donné.

Dans les travaux de Zhang *et al.* (2012) l'utilisation de la corrélation entre les variations isotopiques de capture de Ti avec Gd d'une part et Sm d'autre permet de corriger les effets du rayonnement cosmique sur le rapport de normalisation utilisé pour déterminer la signature nucléosynthétique des isotopes du titane. Dans ce cas, une petite discordance dans les corrélations est interprétée par le fait que la capture neutronique par  $^{48}\text{Ti}$  implique des neutrons plus énergétique que celles de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$ .

L'utilisation des variations isotopiques de capture de Hf a également été suggéré par Sprung *et al.* (2010) pour évaluer et corriger les effets de capture dues à la présence de neutrons épithermiques ( $\geq 1$  eV), en complément de celles de Gd ou Sm qui impliquent des



neutrons de plus basse énergie.

Ces différents travaux mettent en évidence que les systèmes Sm et Gd sont sans doute insuffisants pour corriger les effets de capture neutronique dans le domaine épithermique des neutrons.

## 4.4 Conclusion

Par ce travail, nous avons démontré, d'une part, l'existence de réactions de capture neutronique sur le nucléide  $^{167}\text{Er}$  jusqu'à présent ignoré par les études traitant de l'interaction des neutrons avec la matière et, d'autre part, que ces réactions mettent en jeu des neutrons d'énergie supérieure à celle du domaine thermique. La méthode développée ici permet d'évaluer l'ampleur de la capture neutronique sur un nucléide sans avoir recours à la normalisation.

Comme nous l'avons vu, la détermination du spectre d'énergie des neutrons, qui varie en fonction de la température, de la composition chimique et de la profondeur sous la surface, permet de comprendre l'histoire du jardinage du sol lunaire. La mesure des variations isotopiques de  $^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er}$  dues à la capture neutronique peut permettre de calculer la fluence des neutrons pour un échantillon donné à l'aide d'un nouveau système isotopique qui implique des neutrons dont l'énergie diffère de celle des neutrons capturés par les nucléides traditionnellement utilisés  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{149}\text{Sm}$ . Nous avons montré que dans le cas de l'échantillon 14163, les variations isotopiques dues à la capture neutronique de l'erbium était plus appropriées que celles mesurées sur le samarium ou le gadolinium pour corriger les effets du rayonnement cosmique sur le lutécium.

L'apport de Er aux systèmes Gd, Sm, Cd ou Hf peut permettre de couvrir une gamme énergétique des neutrons plus large à la fois pour déterminer le spectre d'énergie des neutrons et faire des études de stratigraphie et pour corriger les effets de capture neutronique dans l'étude d'autres systèmes isotopiques. Les implications de ce travail concernent évidemment la compréhension des processus qui ont formés le régolithe lunaire mais peuvent être également appliqués à l'étude des histoires des irradiations d'autres matériaux planétaires.

## Chapitre 5

# Conclusion

C'était maintenant leur droit d'imposer ses limites à cette science sélénographique qui avait recomposé le monde lunaire comme Cuvier le squelette d'un fossile, et de dire :  
La lune fut ceci, [...] ! La Lune est cela, [...] !

---

*Autour de la Lune*

JULES VERNE

NOUS AVONS DÉVELOPPÉ une méthode permettant l'analyse simultanée des abondances des isotopes de l'erbium et de l'ytterbium par MC-ICP-MS et l'avons appliquée à l'analyse d'une large gamme d'échantillons : chondrites, météorites différenciées, basaltes, grenats et kimberlite terrestres ainsi que des échantillons lunaires provenant de sites différents.

La variabilité des fractionnements isotopiques mesurés obtenue est environ deux fois plus importante pour l'ytterbium que pour l'erbium. Ceci peut être attribué d'une part à un effet d'oxydo-réduction et d'autre part à un effet de température.

La corrélation positive obtenue entre la composition isotopique en Yb,  $\delta Yb$ , et le rapport La/Yb dans les échantillons terrestres, peut être interprétée par la présence d'une faible fraction d' $Yb^{2+}$  dans l'Yb qui est majoritairement présent sous la forme  $Yb^{3+}$ . L'échantillon qui correspondant à un liquide magmatique formé par un faible taux de fusion partielle (kimberlite) est enrichi en isotopes lourds. Les grenats, résidus de fusion partielle, sont isotopiquement légers tandis que les basaltes de ride ou d'îles ont des compositions isotopiques intermédiaires. Les propriétés magmatiques du couple  $Yb^{2+}/Yb^{3+}$  présentent des analogies avec celles du couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dans la mesure où des fractionnements isotopiques sont induits par le caractère oxydo-réducteur de ces éléments au cours des processus pétrologiques. Contrairement au fer, l'espèce réduite  $Yb^{2+}$  est plus incompatible que son homologue oxydée  $Yb^{3+}$ . D'autre part, les isotopes lourds de l'Yb sont préférentiellement fractionnés dans les liaisons dures  $M^{3+}-O$ . Les processus de fusion partielle induisent des réactions de substitution entre les espèces du fer, éléments majeur, et de l'ytterbium, élément trace, au niveau des sites octaédriques (liaisons faibles) et hexaédriques (liaison dures) du grenat qui permettent de

comprendre les compositions isotopiques de l'ytterbium dans les échantillons magmatiques terrestres.

L'effet de température qui contribue à la faible variabilité des fractionnements isotopiques de l'erbium par rapport à celle de l'ytterbium est apprécié au regard de la composition isotopique de Yb dans les échantillons lunaires. La plupart de ces échantillons sont enrichis en isotopes légers par rapport aux chondrites, aux achondrites et aux basaltes terrestres. Ces résultats suggèrent que la Lune s'est condensée à partir de la vapeur produite par l'impact géant et enrichie en ytterbium isotopiquement léger. L'expansion adiabatique du panache de vapeur formé par l'impact permet la séparation de la vapeur et du liquide fondu d'une part et des isotopes lourds et légers d'autre part. Les frictions entre les phases fondues et gazeuse dans le disque proto-lunaire en refroidissement favorisent la migration du liquide fondu vers l'intérieur entraînant une perte des premiers condensats réfractaires enrichis en isotopes lourds vers la Terre et la migration de vapeur enrichie en isotopes légers au delà de la limite de Roche, dans la zone d'accrétion de la Lune. La spéciation de l'ytterbium dans le disque proto-lunaire peut avoir joué un rôle dans le fractionnement isotopique de Yb. L'implication potentielle majeure de ces résultats est que les éléments réfractaires peuvent fractionner lors de la formation de la Lune.

Une perspective intéressante est l'analyse de la composition isotopique de l'ytterbium dans les CAIs, qui sont formées dans la nébuleuse solaire riche en hydrogène, afin d'évaluer l'implication des conditions d'oxydo-réduction sur le fractionnement isotopique de cet élément dans les processus de condensation à haute température. La spéciation de l'Yb, et par conséquence ses fractionnements isotopiques, constituent une information de nature à appuyer la définition d'une échelle de volatilité relative des éléments réfractaires lors des impacts géants. L'absence d'hydrogène dans le disque proto-lunaire suggère qu'une telle échelle est a priori différente de celle déduite du refroidissement de la nébuleuse solaire.

La composition isotopique de l'erbium mesurée dans les échantillons lunaires de ce travail révèle que  $^{167}\text{Er}$  capture des neutrons secondaires générés par l'interaction des rayons cosmiques galactiques avec le régolithe lunaire. La comparaison des variations isotopiques de l'erbium et du gadolinium dues à la capture neutronique nous a permis de mettre en évidence que les neutrons impliqués dans ces réactions étaient plus énergétiques dans le cas de  $^{167}\text{Er}$  que de  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$ . L'utilisation des rapports isotopiques de l'erbium pour étudier l'irradiation des objets planétaires soumis au rayonnement cosmique permet de couvrir une gamme d'énergie des neutrons plus large que celle actuellement couverte par les systèmes isotopiques généralement utilisés, Sm et Gd. En particulier, la composition isotopique de l'erbium dans les échantillons irradiés est un nouvel outil pour déterminer le spectre d'énergie des neutrons et pour estimer les effets de capture dans le domaine épithermique des neutrons sur d'autres systèmes isotopiques. Les variations isotopiques de l'erbium due à la capture neutronique permettent par exemple, pour un échantillon analysé ici, une meilleure estimation

des effets du rayonnement cosmique sur la composition isotopique du lutécium par rapport aux estimations basées sur les variations isotopiques de capture de Sm. L'étude couplée des variations isotopiques dues à la capture de plusieurs éléments (Er, Gd, Sm, Lu, Cd et Hf) dans quelques échantillons exposés aux rayons cosmiques et de compositions chimiques différentes permettrait de déterminer les effets de la capture neutronique à différents niveaux d'énergie en fonction des composants d'un échantillon.



# Bibliographie

- AGATEMOR, C. et BEAUCHEMIN, D. (2011). Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry : a review. *Analytica chimica acta*, 706:66–83.
- ALBARÈDE, F. et BEARD, B. (2004). Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55:113–152.
- ALBARÈDE, F., TELOUK, P., Blichert-Toft, J., BOYET, M., AGRANIER, A. et NELSON, B. (2004). Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:2725–2744.
- ARMYTAGE, R., GEORG, R., WILLIAMS, H. et HALLIDAY, A. (2012). Silicon isotopes in lunar rocks : Implications for the Moon’s formation and the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77:504–514.
- ARVIDSON, R., CROZAZ, G., DROZD, R. J., HOHENBERG, C. M. et MORGAN, C. J. (1975). Cosmic ray exposure ages of features and events at the apollo landing sites. *Earth, Moon, and Planets*, 13:259–276.
- BASU, A. (1977). Steady state , exposure age , and growth of agglutinates in lunar soils. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 3617–3632.
- BECKER, J. S. (2005). Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20:1173–1184.
- BEHRMANN, C., CROZAZ, G., DROZD, R., HOHENBERG, C., RALSTON, C., WALKER, R. et YUHAS, D. (1973). Cosmic-ray exposure history of North Ray and South Ray material. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 4:1957–1974.
- BEST, M. G. et CHRISTIANSEN, E. H. (2001). *Igneous petrology*. Blackwell édition.
- BIGELEISEN, J. et MAYER, M. G. (1947). Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The journal of chemical physics*, 15:261–267.
- BIRCK, J.-l., ROTARU, M. et ALLÈGRE, C. J. (1999).  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  evolution of the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:4111–4117.

- BISCHOFF, A. (2001). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*, 49:769–776.
- BLICHERT-TOFT, J., ARNDT, N. T. et GRUAU, G. (2004). Hf isotopic measurements on Barberton komatiites : effects of incomplete sample dissolution and importance for primary and secondary magmatic signatures. *Chemical Geology*, 207:261–275.
- BLICHERT-TOFT, J., CHAUVEL, C. et ALBARÈDE, F. (1997). Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127:248–260.
- BLICHERT-TOFT, J. et FREI, R. (2001). Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt , West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:3177–3187.
- BODINIER, J. et GODARD, M. (2003). Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites. *Treatise on Geochemistry*, 2:103–170.
- BORG, L. E., CONNELLY, J. N., BOYET, M. et CARLSON, R. W. (2011). Chronological evidence that the Moon is either young or did not have a global magma ocean. *Nature*, 477:70–72.
- BOYET, M., BLICHERT-TOFT, J., ROSING, M., STOREY, M., TÉLOUK, P. et ALBARÈDE, F. (2003).  $^{142}\text{Nd}$  evidence for early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 214:427–442.
- BOYET, M. et CARLSON, R. W. (2007). A highly depleted moon or a non-magma ocean origin for the lunar crust ? *Earth and Planetary Science Letters*, 262:505–516.
- BOYNTON, W. V. (1975). Fractionation in solar nebula. Condensation of Yttrium and rare-earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:569–584.
- BOYNTON, W. V. (1989). Cosmochemistry of the rare earth elements ; condensation and evaporation processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21:1–24.
- BURNETT, D. S., HUNEKE, J. C., PODOSEK, F. A., RUSS, G. et WASSERBURG, G. J. (1971). The irradiation history of lunar samples. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 1671–1679.
- CAMERON, A. G. W. et WARD, W. R. (1976). The origin of the moon. *Lunar and Planetary Science Conference*, 7:120–122.
- CANUP, R. M. (2004). Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, 168:433–456.
- CANUP, R. M. (2008). Lunar-forming collisions with pre-impact rotation. *Icarus*, 196:518–538.

- CANUP, R. M. et ASPHAUG, E. (2001). Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, 412:708–712.
- CARO, G., BOURDON, B., HALLIDAY, A. N. et QUITTÉ, G. (2008). Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature*, 452:336–339.
- CERRAI, E. et TESTA, C. (1963). Separation of rare earths by means of small columns of Kel-F supporting di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 25:1045–1050.
- CHAKRABARTI, R. et JACOBSEN, S. B. (2010). The isotopic composition of magnesium in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 293:349–358.
- CLAYTON, R. N., GROSSMAN, L. et MAYEDA, T. K. (1973). A component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science*, 182:485–488.
- COLAPRETE, A., SCHULTZ, P., HELDMANN, J., WOODEN, D., SHIRLEY, M., ENNICO, K., HERMALYN, B., MARSHALL, W., RICCO, A., ELPHIC, R. C., GOLDSTEIN, D., SUMMY, D., BART, G. D., ASPHAUG, E., KORYCANSKY, D., LANDIS, D. et SOLLITT, L. (2010). Detection of water in the LCROSS ejecta plume. *Science*, 330:463–468.
- CURTIS, D. B. et WASSERBURG, G. J. (1975). Apollo 17 Neutron Stratigraphy-Sedimentation and mixing the Lunar Regolith. *Earth, Moon, and Planets*, 13:185–227.
- CURTIS, D. B. et WASSERBURG, G. J. (1977). Stratigraphic processes in the lunar regolith—additional insight from neutron fluence measurements on bulk soils and lithic fragments from the deep drill cores. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 3575–3593.
- DAUPHAS, N., CRADDOCK, P. R., ASIMOW, P. D., BENNETT, V. C., NUTMAN, A. P. et OHNENSTETTER, D. (2009). Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth and Planetary Science letters*, 288:255–267.
- DAVIS, A. M. et GROSSMAN, L. (1979). Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:1611–1632.
- DAVIS, A. M. et RICHTER, F. M. (2007). Condensation and Evaporation of Solar System Materials. In HOLLAND, E.-i.-C. H. D. et TUREKIAN, K. K., éditeurs : *Treatise on Geochemistry*, pages 1–31. Pergamon, Oxford.
- DAY, J. M. D., WALKER, R. J., JAMES, O. B. et PUCHTEL, I. S. (2010). Osmium isotope and highly siderophile element systematics of the lunar crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 289:595–605.



- DODSON, M. H. (1963). A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique : Part I-General first-order algebraic solutions. *Journal of Scientific Instruments*, 40:289–295.
- DRAKE, D. M., FELDMAN, W. C. et JAKOSKY, B. M. (1988). Martian Neutron Leakage Spectra. *Journal of Geophysical Research*, 93(Supplement):6353–6368.
- DREIBUS, G., KRUSE, H., SPETTEL, B. et WÄNKE, H. (1977). The bulk composition of the moon and the eucrite parent body. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 211–227.
- DROZD, R. J., HOHENBERG, C. M., MORGAN, C. J. et RALSTON, C. E. (1974). Cosmic-ray exposure history at the Apollo 16 and other lunar sites : lunar surface dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38:1625–1642.
- DU, Z. et HOUK, R. S. (2000). Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15:383–388.
- DUBOIS, J., RETALI, G. et CESARIO, J. (1992). Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 120:163–177.
- ELPHIC, R. C. (1998). Lunar Fe and Ti Abundances : Comparison of Lunar Prospector and Clementine Data. *Science*, 281:1493–1496.
- EUGSTER, O. (2003). Cosmic-ray Exposure Ages of Meteorites and Lunar Rocks and Their Significance. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 63:3–30.
- EUGSTER, O., EBERHARDT, J., GEISS, N., GRÖÖGLER, M., JUNGCK, M., MEIR, F., MÖORGELI, M. et NIEDERER, F. (1984). Cosmic Ray Exposure Histories of Apollo 14 , Apollo 15 , and Apollo 16 Rocks. *Journal of Geophysical Research*, 89:B498–B512.
- EUGSTER, O., EBERHARDT, P., GEISS, J., GROEGLER, N., JUNGCK, M. et MOERGELI, M. (1977). The cosmic-ray exposure history of Shorty Crater samples - The age of Shorty Crater. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 8:3059–3082.
- EUGSTER, O., TERA, F., BURNETT, D. S. et WASSERBURG, G. J. (1966). Isotopic Composition of Gadolinium and Neutron-Capture Effects in Some Meteorites. *Journal of Geophysical Research*, 75:2753–2768.
- FANTLE, M. et BULLEN, T. (2009). Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 258:50–64.

- FARKAŠ, J., HUANG, S. et JACOBSEN, S. B. (2010). Mass-dependant calcium isotope composition of solar system objects. *In Lunar Planet Sci. Conf.*, page 2266.
- FELDMAN, W. C., BARRACLOUGH, B. L., MAURICE, S., ELPHIC, R. C., LAWRENCE, D. J., THOMSEN, D. R. et BINDER, A. B. (1998a). Major compositional units of the moon : Lunar prospector thermal and fast neutrons. *Science*, 281:1489–1493.
- FELDMAN, W. C., MAURICE, S., BINDER, A. B., BARRACLOUGH, B. L., ELPHIC, R. C. et LAWRENCE, D. J. (1998b). Fluxes of fast and epithermal neutrons from Lunar Prospector : evidence for water ice at the lunar poles. *Science*, 281:1496–1500.
- FELDMAN, W. C. et REEDY, R. C. (1991). Lunar neutron leakage fluxes as a function of composition and hydrogen content. *Geophysical Research Letters*, 18:2157–2160.
- FITOUSSI, C. et BOURDON, B. (2012). Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite Earth. *Science*, 335:1477–1480.
- FITOUSSI, C., BOURDON, B., KLEINE, T., OBERLI, F. et REYNOLDS, B. C. (2009). Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites : implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth’s core. *Earth and Planetary Science Letters*, 287:77–85.
- FOUILLAC, A. M., COCHERIE, A., GIRARD, J. P., GUERROT, C., INNOCENT, C., MILLOT, R., MOTELICA, M., SANJUAN, B. et WIDORY, D. (2005). Traceurs isotopiques : sources et processus. *Oil & Gas Science and Technology*, 60:923–935.
- GALER, S. J. (1999). Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157:255–274.
- GANAPATHY, R. et ANDERS, E. (1974). Bulk compositions of the Moon and the Earth, estimated from meteorites. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 1181–1206.
- GEORG, R. B., HALLIDAY, A. N., SCHAUBLE, E. a. et REYNOLDS, B. C. (2007). Silicon in the Earth’s core. *Nature*, 447:1102–1106.
- GIBSON, J. K. (2003). Role of Atomic Electronics in f-Element Bond Formation : Bond Energies of Lanthanide and Actinide Oxide Molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 107:7891–7899.
- GOLDBERG, E. D., SMITH, R. H., KOIDE, M. et SCHMITT, R. A. (1963). Rare-earth distributions in marine environment. *Journal of Geophysical Research*, 68:4209–4217.
- GROSSMAN, L., EBEL, D. S., SIMON, S. B., DAVIS, A. M., RICHTER, F. M. et PARSAD, N. M. (2000). Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions

- in C3 chondrites : The separate roles of condensation and evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:2879–2894.
- HARTMANN, K. (1973). Ancient Lunar Subsurface Structure. *Icarus*, 636:634–636.
- HARTMANN, W. K. et DAVIS, D. R. (1975). Satellite-Sized Planetesimals and Lunar Origin. *Icarus*, 24:504–515.
- HERMANN, J. (2002). Allanite : thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology*, 192:289–306.
- HERZOG, G. F. (2003). Cosmic-ray Exposure Ages of Meteorites. *Treatise on Geochemistry*, pages 347–380.
- HEUMANN, K. G., GALLUS, S. M., RADLINGER, G. et VOGL, J. (1998). Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13:1001–1008.
- HIDAKA, H. et EBIHARA, M. (1995). Determination of the Isotopic Compositions of Samarium and Gadolinium by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67:1437–1441.
- HIDAKA, H., EBIHARA, M. et YONEDA, S. (2000). Neutron capture effects on samarium, europium, and gadolinium in Apollo 15 deep drill-core samples. *Meteoritics & Planetary Science*, 35:581–589.
- HIDAKA, H., OHTA, Y. et YONEDA, S. (2003). Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 214:455–466.
- HIDAKA, H. et YONEDA, S. (2007). Sm and Gd isotopic shifts of Apollo 16 and 17 drill stem samples and their implications for regolith history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:1074–1086.
- HIDAKA, H., YONEDA, S. et NISHIZUMI, K. (2009). Cosmic-ray exposure histories of Martian meteorites studied from neutron capture reactions of Sm and Gd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 288:564–571.
- HINTENBERGER, H., WEBER, H. W. et SCHULTZ, L. (1974). Solar, spallogenic and radiogenic rare gases in Apollo 17 soils and breccias. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 5:334–336.
- HIYAGON, H., YAMAKAWA, A., USHIKUBO, T., LIN, Y. et KIMURA, M. (2011). Fractionation of rare earth elements in refractory inclusions from the Ningqiang meteorite : Origin of positive anomalies in Ce, Eu, and Yb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75:3358–3384.

- HOFMANN, A. W. (2003). Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts : Isotopes and Trace Elements. *Treatise on Geochemistry*, pages 61–101.
- HOUSEN, K. R., WILKENING, L. L., CHAPMAN, C. R. et GREENBERG, R. (1979). Asteroidal regoliths. *Icarus*, 39:317–351.
- HUANG, S., FARKAŠ, J. et JACOBSEN, S. B. (2010). Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 292:337–344.
- HUANG, S., FARKAŠ, J., YU, G., PETAEV, M. I. et JACOBSEN, S. B. (2012). Calcium isotopic ratios and rare earth element abundances in refractory inclusions from the Allende CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77:252–265.
- HUSAIN, L. et SCHAEFFER, O. A. (1973). Lunar Volcanism : Age of the glass in the Apollo 17 orange soil. *Science*, 180:1358–1360.
- ISNARD, H., BRENNETOT, R., CAUSSIGNAC, C., CAUSSIGNAC, N. et CHARTIER, F. (2005). Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 246:66–73.
- JAGOUTZ, E., PALME, H., BADDENHAUSEN, H., BLUM, K., CENDALES, M., DREIBUS, G., SPETTEL, B., LORENZ, V. et WÄNKE, H. (1979). The abundances of major , minor and trace elements in the earth ' s mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 2031–2050.
- JAKUBOWSKI, N., FELDMANN, I. et STUEWER, D. (1992). Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 47:107–118.
- JAKUBOWSKI, N., PROHASKA, T., ROTTMANN, L. et VANHAECKE, F. (2011). Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry : Part I. Tutorial : Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26:693–726.
- JOHNSON, C. M. et BEARD, B. L. (1999). Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 193:87–99.
- JOHNSON, D. A. (1977). Recent advances in the chemistry of the less-common oxidation states of the lanthanide elements. In EMELEUS, H. J. et SHARPE, A. G., éditeurs : *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, volume 20, pages 1–132. Acad. Press, New York.

- JOHNSON, K. T. M. (1998). Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene , garnet , and basaltic melt at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133:60–68.
- KHAN, a., CONNOLLY, J. a. D., MACLENNAN, J. et MOSEGAARD, K. (2007). Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state. *Geophysical Journal International*, 168:243–258.
- KIRSTEN, T., HORN, P. et KIKO, J. (1973). Ar40-Ar39 dating of Apollo 16 and Apollo 15 rocks and rare gas analysis of Apollo 16 soils. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstr.*, 4:438–440.
- KOLLÁR, D., MICHEL, R. et MASARIK, J. (2006). Monte Carlo simulation of GCR neutron capture production of cosmogenic nuclides in stony meteorites and lunar surface. *Meteoritics & Planetary Science*, 41:375–389.
- KROT, A. N., KEIL, K., GOODRICH, C. A. et SCOTT, E. R. D. (2003). Classification of Meteorites. *Treatise on Geochemistry*, pages 83–128.
- KVENVOLDEN, K., LAWLESS, J., PERING, K., PETERSON, E., FLORES, J., PONNAMPERUMA, C., KAPLAN, I. R. et MOORE, C. (1970). Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature*, 228:923–926.
- LEYA, I., SCHÖNBÄCHLER, M., WIECHERT, U., KRÄHENBÜHL, U. et HALLIDAY, A. N. (2008). Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 266:233–244.
- LEYA, I., WIELER, R. et HALLIDAY, A. N. (2003). The influence of cosmic-ray production on extinct nuclide systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:529–541.
- LILLEY, J. S. (2001). *Nuclear Physics Principles and Applications*. John Willey and Sons Ltd, Chichester, the manche édition.
- LINGENFELTER, R. E., CANFIELD, E. H. et HAMPEL, V. E. (1972). The Lunar Neutron Flux Revisited. *Earth and Planetary Science letters*, 16:355–369.
- LIU, Y., SPICUZZA, M. J., CRADDOCK, P. R., DAY, J. M., VALLEY, J. W., DAUPHAS, N. et TAYLOR, L. A. (2010). Oxygen and iron isotope constraints on near-surface fractionation effects and the composition of lunar mare basalt source regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74:6249–6262.
- LODDERS, K. (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophysical Journal*, 591:1220–1247.

- LUAIS, B., TELOUK, P. et ALBARÈDE, F. (1997). Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:4847–4854.
- LUGMAIR, G. W. et MARTI, K. (1971). Neutron capture effects in lunar gadolinium and the irradiation histories of some lunar rocks. *Earth and Planetary Science letters*, 13:32–42.
- LUGMAIR, G. W., SCHEININ, N. B. et MARTI, K. (1975). Sm-Nd age and history of Apollo 17 basalt 75075 : Evidence for early differentiation of the lunar exterior. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 1419–1429.
- LUGMAIR, G. W. et SHUKOLYUKOV, A. (1998). Early solar system timescales according to Mn- 53 Cr systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62:2863–2886.
- MAC PHERSON, G. J. et DAVIS, A. M. (1994). Refractory inclusions in the prototypical CM chondrite, Mighei. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:5599–5625.
- MACHIDA, R. et ABE, Y. (2004). The Evolution of an Impact-generated Partially Vaporized Circumplanetary Disk. *The Astrophysical journal*, 617:633–644.
- MAHLEN, N. J., BEARD, B. L., JOHNSON, C. M. et LAPEN, T. J. (2008). An investigation of dissolution methods for Lu-Hf and Sm-Nd isotope studies in zircon- and garnet-bearing whole-rock samples. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9:1\_16.
- MARÉCHAL, C., TÉLOUK, P. et ALBARÈDE, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156:251–273.
- MARTI, K. et LUGMAIR, G. W. (1971). Kr 81 -Kr and K-Ar 40 ages, cosmic-ray spallation products, and neutron effects in lunar samples from Oceanus Procellarum. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 2:1591–1605.
- MASON, B. (1966). The enstatite chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30:23\_39.
- MCLAREN, J. W., LAM, J. W. et GUSTAVSON, A. (1990). Evaluation of a membrane interface sample introduction system for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 45:1091–1094.
- MICHEL-LEVY, M. C., BOUROT-DENISE, M., PALME, H., SPETTEL, B. et WÄNKE, H. (1987). L'eucrite de Bouvante : chimie, pétrologie et minéralogie. *Bulletin de minéralogie*, 110:449–458.
- MINNICH, M. G. et HOUK, R. S. (1998). Comparison of cryogenic and membrane desolvation for attenuation of oxide , hydride and hydroxide ions and ions containing chlorine in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13:66–83.

- MOYNIER, F., ALBARÈDE, F. et HERZOG, G. (2006). Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:6103–6117.
- MOYNIER, F., Blichert-Toft, J., Telouk, P., Luck, J.-M. et Albarède, F. (2007). Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:4365–4379.
- NAGAHARA, H., KUSHIRO, I., MYSEN, B. O. et MERI, H. (1988). Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. *Nature*, 331:516–518.
- NEWSOM, H. E. et TAYLOR, S. R. (1989). Geochemical implications of the formation of the Moon by a single giant impact. *Nature*, 338:29–34.
- NYQUIST, L. E., WIESMANN, H., BANSAL, B., KEITH, J. E. et HARPER, C. L. (1995).  $^{146}\text{Sm}$ - $^{142}\text{Nd}$  formation interval for the lunar mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:2817–2837.
- PAHLEVAN, K. et STEVENSON, D. J. (2007). Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant impact. *Earth and Planetary Science Letters*, 262:438–449.
- PAHLEVAN, K., STEVENSON, D. J. et EILER, J. M. (2011). Chemical fractionation in the silicate vapor atmosphere of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 301:433–443.
- PEARSON, D. G. et CANIL, D. (2003). Mantle Samples Included in Volcanic Rocks : Xenoliths and Diamonds. *Treatise on Geochemistry*, 2:171–275.
- POITRASSON, F. (2007). Does planetary differentiation really fractionate iron isotopes? *Earth and Planetary Science Letters*, 256:484–492.
- POITRASSON, F., HALLIDAY, A. N., LEE, D.-C., LEVASSEUR, S. et TEUTSCH, N. (2004). Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters*, 223:253–266.
- POMEROL, C., LAGABRIELLE, Y. et RENARD, M. (2000). *Éléments de géologie*. Masson, dunod édition.
- QIN, L., ALEXANDER, C. M., CARLSON, R. W., HORAN, M. F. et YOKOYAMA, T. (2010). Contributors to chromium isotope variation of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74:1122–1145.
- RANEN, M. C. et JACOBSEN, S. B. (2006). Barium isotopes in chondritic meteorites : implications for planetary reservoir models. *Science*, 314:809–812.
- RANKENBURG, K., BRANDON, A. D. et NEAL, C. R. (2006). Neodymium isotope evidence for a chondritic composition of the Moon. *Science*, 312:1369–1372.

- REUSS, P. (2003). *Précis de neutronique*. Edp scienc édition.
- RICHTER, F., DAUPHAS, N. et TENG, F. (2009). Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes : Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion. *Chemical Geology*, 258:92–103.
- RICHTER, F. M., DAVIS, A. M., EBEL, D. S. et HASHIMOTO, A. (2002). Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-aluminum-rich inclusions : Experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:521–540.
- RIGHTER, K. (1996). Core Formation in Earth’s Moon, Mars, and Vesta. *Icarus*, 124:513–529.
- RIGHTER, K. et DRAKE, M. J. (2000). Metal/silicate equilibrium in the early Earth-New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:3581–3597.
- RINGWOOD, A. (1977). Basaltic magmatism and bulk composition of the Moon. 1. Major and heat-producing elements. *Earth, Moon, and Planets*, 16:389–423.
- RUDGE, J. F., REYNOLDS, B. C. et BOURDON, B. (2009). The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 265:420–431.
- RUSS, G. (1972). Neutron capture on Gd and Sm in the Luna 16, G-2 soil. *Earth and Planetary Science Letters*, 13:384–386.
- RUSS, G. P. (1973). Apollo 16 Neutron stratigraphy. *Earth and Planetary Science Letters*, 17:275–289.
- RUSS, P. G., BURNETT, D. S., LINGENFELTER, R. E. et WASSERBURG, G. J. (1971). Neutron capture on  $^{149}\text{Sm}$  in Lunar samples. *Earth and Planetary Science letters*, 13:53–60.
- RUSS, P. G., BURNETT, D. S. et WASSERBURG, G. J. (1972). Lunar neutron stratigraphy. *Earth and Planetary Science Letters*, 15:172–186.
- SALTERS, V. J. M. (1994).  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  Determination in Small Samples by a High-Temperature SIMS Technique. *Analytical Chemistry*, 66:4186–4189.
- SANDS, D. G., DE LAETER, J. R. et ROSMAN, K. J. R. (2001). Measurements of neutron capture effects on Cd, Sm and Gd in lunar samples with implications for the neutron energy spectrum. *Earth and Planetary Science Letters*, 186:335–346.
- SANIN, A., MITROFANOV, I., BOYNTON, W., EVANS, L., HARSHMAN, K., KOZYREV, A., LITVAK, M., MALAKHOV, A., MCCLANAHAN, T., MILIKH, G., MOKROUSOV, M., SAGDEEV, R., SHEVCHENKO, V., SCHVETSOV, V., STARR, R., TROMBKA, J. et VOSTRUKHIN, V. (2011).



- Global mapping of neutron emission from the moon according to LEND data. *Lunar and Planetary Science Conference*, 42:1797.
- SCHAEFER, L. et FEGLEY JR., B. (2004a). A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io. *Icarus*, 169:216–241.
- SCHAEFER, L. et FEGLEY JR., B. (2004b). A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io. *Icarus*, 169:216–241.
- SHAHAR, A., HILLGREN, V. J., YOUNG, E. D., FEI, Y., MACRIS, C. A. et DENG, L. (2011). High-temperature Si isotope fractionation between iron metal and silicate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75:7688–7697.
- SIEBERT, C., NA, T. F. et KRAMERS, J. D. (2001). Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2:2000GC000124.
- SIMON, S. B., DAVIS, A. M. et GROSSMAN, L. (1996). A unique ultrarefractory inclusion from the Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 31:106–115.
- SIMPSON, J. A. (1983). Elemental and isotopic composition of the Galactic Cosmic Rays. *Annual Review of Nuclear and particle Science*, 33:323–381.
- SPRUNG, P., SCHERER, E. E., UPADHYAY, D., LEYA, I. et MEZGER, K. (2010). Non-nucleosynthetic heterogeneity in non-radiogenic stable Hf isotopes : Implications for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 295:1–11.
- SWORDY, S. P. (2001). The Energy Spectra and Anisotropies of Cosmic Rays. *Space Science Reviews*, 99:85–94.
- TABIT, A., KORNPORST, J. et WOODLAND, A. B. (1997). Les péridotites à grenat du massif des Béni Bousera (Maroc) : mélanges tectoniques et interdiffusion du fer et du magnésium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 325:665–670.
- TANAKA, T. et MASUDA, A. (1973). Rare-earth elements in matrix, inclusions, and chondrules of the Allende meteorite. *Icarus*, 19:523–530.
- TANNER, S. D., BARANOV, V. I. et BANDURA, D. R. (2002). Reaction cells and collision cells for ICP-MS : a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 57:1361–1452.
- TAYLOR, S. R. (1980). Refractory and moderately volatile element abundances in the earth , moon and meteorites. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, pages 333–348.

- TAYLOR, S. R. (1987). The unique lunar composition and its bearing on the origin of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:1297–1309.
- TAYLOR, S. R., TAYLOR, G. J. et TAYLOR, L. A. (2006). The Moon : A Taylor perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:5904–5918.
- TENG, F.-z., DAUPHAS, N. et HELZ, R. T. (2008). Iron Isotope Fractionation During Magmatic Differentiation in Kilauea Iki Lava Lake. *Science*, 320:1620–1622.
- THOMPSON, C. et STEVENSON, D. J. (1988). Gravitational instability in two-phase disks and the origin of the moon. *The Astrophysical Journal*, 333:452–481.
- TRINQUIER, A., BIRCK, J.-l. et ALLE, C. J. (2007). Widespread  $^{54}\text{Cr}$  heterogeneity in the Solar System. *The Astrophysical journal*, 655:1179–1185.
- TRINQUIER, A., ELLIOTT, T., ULFBECK, D., COATH, C., KROT, A. N. et BIZZARRO, M. (2009). Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science*, 324:374–376.
- UREY, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the chemical society*, pages 562–581.
- van WESTRENEN, W., BLUNDY, J. et WOOD, B. J. (1999). Crystal-chemical controls on trace element partitioning and anhydrous silicate melt. *American Mineralogist*, 84:838–847.
- VANCE, D. et THIRLWALL, M. (2002). An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes. *Chemical Geology*, 185:227–240.
- WALKER, R. J., HORAN, M. F., SHEARER, C. K. et PAPIKE, J. J. (2004). Low abundances of highly siderophile elements in the lunar mantle : evidence for prolonged late accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, 224:399–413.
- WANG, K., MOYNIER, F., DAUPHAS, N., BARRAT, J.-A., CRADDOCK, P. R. et SIO, C. K. (2012). Iron isotope fractionation in planetary crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89:31–45.
- WARD, W. R. (2012). On the Vertical Structure of the Protolunar Disk. *The Astrophysical Journal*, 744:140.
- WARREN, P. H. (1985). The magma ocean concept and lunar evolution. *Annual review of earth and planetary sciences*, 13:201–240.
- WARREN, P. H. (2003). The Moon. *Treatise on Geochemistry*, 1:559–599.
- WARREN, P. H. (2005). "New" lunar meteorites : Implications for composition of the global lunar surface, lunar crust, and the bulk Moon. *Meteoritics & Planetary Science*, 40:477–506.

- WASSON, J. T. et KALLEMEYN, G. (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 325:535–544.
- WEBER, R. C., LIN, P.-Y., GARNERO, E. J., WILLIAMS, Q. et LOGNONNÉ, P. (2011). Seismic detection of the lunar core. *Science*, 331:309–312.
- WEIS, D., KIEFFER, B., MAERSCHALK, C., BARLING, J., de JONG, J., WILLIAMS, G. a., HANANO, D., PRETORIUS, W., MATTIELLI, N., SCOATES, J. S., GOOLAERTS, A., FRIEDMAN, R. M. et MAHONEY, J. B. (2006). High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7:1–30.
- WEYER, S., ANBAR, A. D., BREY, G. P., MUNKER, C., MEZGER, K. et WOODLAND, A. B. (2005). Iron isotope fractionation during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 240:251–264.
- WHITE, W. M., ALBARÈDE, F. et TÉLOUK, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotopic ratios using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167:227–257.
- WIECHERT, U., HALLIDAY, A. N., LEE, D. C., SNYDER, G. A., TAYLOR, L. A. et RUMBLE, D. (2001). Oxygen isotopes and the moon-forming giant impact. *Science*, 294:345–348.
- WILLIAMS, H. M., NIELSEN, S. G., RENAC, C., GRIFFIN, W. L., O'REILLY, S. Y., MCCAMMON, C. A., PEARSON, N., VILJOEN, F., ALT, J. C. et HALLIDAY, A. N. (2009). Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes : Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks. *Earth and Planetary Science letters*, 283:156–166.
- WOOD, J. A., DICKEY, J. S., MARVIN, U. B. et POWELL, B. N. (1970). Lunar anorthosites and a geophysical model of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1:965–988.
- WOOLUM, D. S., BURNETT, D. S., FURST, M. et WEISS, J. R. (1975). Measurement of the lunar neutron density profile. *Earth, Moon, and Planets*, 12:231–250.
- YANG, L. (2009). Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS : A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28:990–1011.
- YANG, P., DENG, P. et YIN, Z. (2002). Concentration quenching in Yb :YAG. *Journal of Luminescence*, 97:51–54.
- YOUNG, E., TONUI, E., MANNING, C., SCHAUBLE, E. et MACRIS, C. (2009). Spinel-olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 288:524–533.

- YOUNG, E. D. et GALY, A. (2004). The Isotope Geochemistry and Cosmochemistry of Magnesium. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55:197–230.
- ZHANG, J., DAUPHAS, N., DAVIS, A. M., LEYA, I. et FEDKIN, A. (2012). The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience*, 5:251–255.
- ZHU, X. K., MAKISHIMA, A., GUO, Y., BELSHAW, N. S. et O’NIONS, R. K. (2002). High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220:21–29.



# Annexes



## Annexe A

Supplément électronique de l'article  
*"Er and Yb isotope fractionation  
in planetary materials"*



## Supplemental Text 1:

### Correction of Gd, Er, and Yb from isobaric interferences

The four correction steps leading to the removal interferences of (1) Dy on Gd, (2) Hf and Lu on Yb, (3) GdO on Yb, and (4) Yb and GdO on Er are detailed as follows.

(1) Gadolinium peaks must be corrected for Dy interferences, and therefore Dy corrected for Er interferences. The fractionation factor  $f_{\text{Er}}$  is calculated from:

$$\left(\frac{{}^{167}\text{Er}}{{}^{166}\text{Er}}\right)_{\text{meas}} = \left(\frac{{}^{167}\text{Er}}{{}^{166}\text{Er}}\right)_{\text{ref}} \times \left(\frac{M_{167\text{Er}}}{M_{166\text{Er}}}\right)^{f_{\text{Er}}}$$

Then  ${}^{162}\text{Dy}$  is corrected from the  ${}^{162}\text{Er}$  interference using

$${}^{162}\text{Dy}_{\text{corr}} = {}^{162}\text{T}_{\text{meas}} - {}^{166}\text{Er}_{\text{meas}} \times \left(\frac{{}^{162}\text{Er}}{{}^{166}\text{Er}}\right)_{\text{ref}} \times \left(\frac{M_{162\text{Er}}}{M_{166\text{Er}}}\right)^{f_{\text{Er}}}$$

where  ${}^{162}\text{T}$  stands for the total signal at mass 162. Fractionation factor  $f_{\text{Dy}}$  is calculated from corrected  ${}^{162}\text{Dy}_{\text{corr}}$  and interference-free  ${}^{163}\text{Dy}$  from:

$$f_{\text{Dy}} = \frac{\ln \left[ ({}^{162}\text{Dy}/{}^{163}\text{Dy})_{\text{corr}} / ({}^{162}\text{Dy}/{}^{163}\text{Dy})_{\text{ref}} \right]}{\ln (M_{162\text{Dy}}/M_{163\text{Dy}})}$$

Dysprosium contributions are subtracted to give interference-free Gd peaks:

$${}^i\text{Gd}_{\text{corr}} = {}^i\text{T}_{\text{meas}} - {}^{163}\text{Dy} \times \left(\frac{{}^i\text{Dy}}{{}^{163}\text{Dy}}\right)_{\text{ref}} \times \left(\frac{M_{i\text{Dy}}}{M_{163\text{Dy}}}\right)^{f_{\text{Dy}}}$$

where ‘ $i$ ’ stands for masses 156, 158 and 160. The *ref* subscript refers to literature values for Gd or to values measured on single elementary standard solutions of each element (Dy, Er). We adopted  $({}^{167}\text{Er}/{}^{166}\text{Er})_{\text{ref}} = 0.68913$ ,  $({}^{162}\text{Er}/{}^{166}\text{Er})_{\text{ref}} = 0.00392$ ,  $({}^{162}\text{Dy}/{}^{163}\text{Dy})_{\text{ref}} = 1.01383$ ,  $({}^{160}\text{Dy}/{}^{163}\text{Dy})_{\text{ref}} =$

0.091011 and  $(^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy})_{ref} = 0.00373$ . The fractionation factor  $f_{\text{Gd}}$  used throughout to correct the instrumental mass bias can then be calculated for each standard and sample run from:

$$f_{\text{Gd}} = \frac{\ln \left[ (^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{corr} / (^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd})_{ref} \right]}{\ln (M_{^{160}\text{Gd}}/M_{^{158}\text{Gd}})}$$

(2) The next step consists in correcting interferences of  $^{174}\text{Hf}$  on  $^{174}\text{Yb}$  and of  $^{176}\text{Lu}$  and  $^{176}\text{Hf}$  on  $^{176}\text{Yb}$  using the non-interfered masses 175 and 178 as monitors. The reference isotope ratio values  $^{174}\text{Hf}/^{178}\text{Hf} = 0.005938$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{178}\text{Hf} = 0.192316$  and  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu} = 0.02656$  are used as reference for isotopic measurements (Blichert-Toft et al., 1997). Correcting these reference ratios for the  $f_{\text{Gd}}$  value measured for each run is an efficient way of accounting for matrix effects on each sample.

(3) Gadolinium oxides produce isobaric interferences with  $^{168}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Er}$  and all the masses of Yb. The oxide rate was measured during each analytical session. Thanks to the DSN-100, the  $\text{GdO}/\text{Gd}$  ratio was at most  $5\text{--}9 \times 10^{-4}$ . In addition, GdO interferences can be accurately corrected. Each interfered peak results from the superposition of GdO interferences on Er or Yb metal.

A geometrical illustration of the correction scheme is represented in Fig. S2. The corrected sample composition plots at the intersection of a mixing line and a fractionation line. For each sample and standard solution, both subscripted ‘s’, abscissa  $x$  and ordinate  $y$  were calculated for each couple of isotope ratios. For  $x = ^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ,  $y = ^{171}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ ,  $^{174}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ , or  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb}$ , and assuming that the isotopes of GdO fractionate as those of Yb and Gd, the slope  $q$  of the mixing line can be determined in two ways:

$$q = \frac{y_{mix}^{corr} - y_{Yb_s}}{x_{mix}^{corr} - x_{Yb_s}} = \frac{y_{\text{GdO}_{ref}} - y_{mix}^{corr}}{x_{\text{GdO}_{ref}} - x_{mix}^{corr}} \quad (1)$$

where the ‘corr’ superscript stands for mass-fractionation values corrected

for a fractionation coefficient equal to  $f_{\text{Gd}}$ . Let us now define  $p$  as

$$p = \ln R_y / \ln R_x \quad (2)$$

In this equation,  $R$  stands for the ratio of atomic masses. Hence:

$$\frac{y_{\text{Yb}_s}}{y_{\text{Yb}_{ref}}} = \left( \frac{x_{\text{Yb}_s}}{x_{\text{Yb}_{ref}}} \right)^p \quad (3)$$

We next look for the intersection between the mixing line and the fractionation line which goes through the Yb reference. From Eq. 1:

$$y_{\text{Yb}_s} = y_{mix}^{corr} - q(x_{mix}^{corr} - x_{\text{Yb}_s}) \quad (4)$$

while, from Eq. 3:

$$y_{\text{Yb}_s} = y_{\text{Yb}_{ref}} \left( \frac{x_{\text{Yb}_s}}{x_{\text{Yb}_{ref}}} \right)^p \approx y_{\text{Yb}_{ref}} \left( 1 + p \frac{x_{\text{Yb}_s} - x_{\text{Yb}_{ref}}}{x_{\text{Yb}_{ref}}} \right) \quad (5)$$

where the linear approximation  $(1 + \varepsilon)^p \approx 1 + p\varepsilon$  has been used. Therefore:

$$(y_{mix}^{corr} - qx_{mix}^{corr}) - y_{\text{Yb}_{ref}}(1 - p) = x_{\text{Yb}_s} \left( p \frac{y_{\text{Yb}_{ref}}}{x_{\text{Yb}_{ref}}} - q \right) \quad (6)$$

The solution is calculated as:

$$x_{\text{Yb}_s} = x_{\text{Yb}_{ref}} \frac{y_{\text{Yb}_{ref}}(1 - p) - (y_{mix}^{corr} - qx_{mix}^{corr})}{qx_{\text{Yb}_{ref}} - py_{\text{Yb}_{ref}}} \quad (7)$$

Finally,  $y_{\text{Yb}_s}$  can be obtained from Eq. 4.

The GdO reference isotope ratios were evaluated using the Gd isotope abundances determined by Dubois et al. (1992) and isotopically fractionated oxygen. We adopted  $\delta^{18}\text{O} = -30\text{‰}$  and neglected  $^{17}\text{O}$ , but this choice is largely inconsequential. We obtained the following reference values  $^{171}\text{GdO}/^{172}\text{GdO} = 0.723683$ ,  $^{174}\text{GdO}/^{172}\text{GdO} = 1.21242$  and  $^{176}\text{GdO}/^{172}\text{GdO} = 1.06591$ . Since any reference Yb isotope composition plots on a same fractionation

line, we elected to minimize the relative fractionation between the bracketing standard and samples, and used as reference the measured isotope composition of Yb in the single-element in-house standard solution. We used  $^{173}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.74575$ ,  $^{171}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.64680$ ,  $^{174}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 1.48930$ , and  $^{176}\text{Yb}/^{172}\text{Yb} = 0.608581$ .

(4) Isobaric interferences on Er isotopes are corrected from the contributions of both GdO and Yb. The relevant mass-balance equations read:

$$\begin{aligned} ^{171}\text{T} &= ^{171}\text{Yb} + ^{155}\text{Gd}^{16}\text{O} \\ ^{172}\text{T} &= ^{172}\text{Yb} + ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} + ^{154}\text{Gd}^{18}\text{O} \\ ^{173}\text{T} &= ^{173}\text{Yb} + ^{157}\text{Gd}^{16}\text{O} + ^{155}\text{Gd}^{18}\text{O} \\ ^{174}\text{T} &= ^{174}\text{Yb} + ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O} + ^{156}\text{Gd}^{18}\text{O} \end{aligned}$$

These equations are rewritten as a function of the two independent variables  $^{172}\text{Yb}$  and  $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ :

$$\begin{aligned} ^{171}\text{T} &= \frac{^{171}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} ^{172}\text{Yb} + \frac{^{155}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \\ ^{172}\text{T} &= ^{172}\text{Yb} + \left(1 + \frac{^{154}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right) ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \\ ^{173}\text{T} &= \frac{^{173}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} ^{172}\text{Yb} + \left(\frac{^{157}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} + \frac{^{155}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right) ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \\ ^{174}\text{T} &= \frac{^{174}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} ^{172}\text{Yb} + \left(\frac{^{158}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} + \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right) ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \end{aligned}$$

The isotopic ratios are calculated from Eq. 4 for Yb and taken from Dubois et al. (1992) for Gd, both fractionated for the mass-dependent instrumental bias. Interference-free  $^{168}\text{Er}$  and  $^{170}\text{Er}$  can now be calculated by removing the respective Yb and GdO contributions as:

$$\begin{aligned} ^{168}\text{Er} &= ^{168}\text{T} - \frac{^{168}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} ^{172}\text{Yb} - \frac{^{152}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \\ ^{170}\text{Er} &= ^{170}\text{T} - \frac{^{170}\text{Yb}}{^{172}\text{Yb}} ^{172}\text{Yb} - \left(\frac{^{154}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} + \frac{^{152}\text{Gd}}{^{156}\text{Gd}} \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right) ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O} \end{aligned}$$

The  $^{166}\text{Er}$  and  $^{167}\text{Er}$  are free of GdO interferences. The present scheme ensures an accurate correction for  $^{168}\text{Er}$ , for which the (GdO+Yb)/Er ratio is much smaller ( $\sim 0.5\%$ ) than for  $^{170}\text{Er}$  ( $\sim 20\%$ ).

*Corrections in the presence of neutron capture.* As  $^{162}\text{Dy}$  and  $^{163}\text{Dy}$  are used for the correction of isobaric interferences on Gd, the effect of neutron capture on Dy must be assessed. Considering that (i) irradiation effects on  $^{167}\text{Er}$  are  $< 0.3\text{ ‰}$  (ii) the cross-sections of neutron capture for  $^{162}\text{Dy}$  and  $^{163}\text{Dy}$  are a factor of 5 less than that of  $^{167}\text{Er}$ , and (iii) we are dealing with a ‘correction on a correction’, this problem can be safely disregarded. Even smaller is the possible effect of spallation on  $^{167}\text{Er}$  on the mass bias of Dy and Gd. Overall, the negligible impact of irradiation on the correction scheme is corroborated by the robustness of the instrumental mass bias with respect to the choice of  $^{156}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$  or  $^{160}\text{Gd}/^{158}\text{Gd}$ .

## Supplemental Text 2: Double-spike calculations

Although least-square solutions with error propagation have been described several times in the literature (Hamelin et al., 1985; Johnson et al., 1999; Rudge et al., 2009), we describe in this document the detail of our numerical procedure. Upon exponential fractionation, the actual isotope ratio  $R_i$  ratio is measured as  $r_i$ , given by:

$$r_i = R_i \mu_i^\beta$$

where  $i$  refers to the mass of the numerator isotope. For example,  $R_{171}$  may refer to  $^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$  with  $i = 171$  and  $k = 173$ , where  $k$  is the reference (denominator) isotope. Parameter  $\mu_i$  is the ratio of atomic masses  $M_i/M_k$ , for example,  $\mu_{171} = M_{171}/M_{173}$ . Parameter  $\beta$  is the mass-bias fractionation parameter of the exponential law (Russell et al., 1978). Mass balance upon spike-sample mixing requires:

$$R_i^{mix} = \varphi_{sp} R_i^{sp} + (1 - \varphi_{sp}) R_i^{sple}$$

where  $\varphi_{sp}$  is the proportion of the reference isotope in the mixture that is contributed by the spike. The last two equations are combined as:

$$r_i^{mix} \mu_i^{-\beta_{mix}} = \varphi_{sp} r_i^{sp} \mu_i^{-\beta_{sp}} + (1 - \varphi_{sp}) r_i^{sple} \mu_i^{-\beta_{sple}}$$

**Method of solution** (Albarede and Beard, 2004). The last equation is recast as:

$$F_i(\mathbf{x}) = \varphi_{sp} r_i^{sp} - r_i^{mix} \mu_i^{-(\beta_{mix} - \beta_{sp})} + (1 - \varphi_{sp}) r_i^{sple} \mu_i^{-(\beta_{sple} - \beta_{sp})} = 0 \quad (8)$$

Let us define the vector  $\mathbf{x}$  of unknowns as  $[\varphi_{sp}, \beta_{mix} - \beta_{sp}, \beta_{sple} - \beta_{sp}]^T$ , where  $T$  stands for transpose. With no loss of generality, we can assume for convenience that  $\beta_{sp} = 0$ , a condition which can be relieved at any time by

replacing  $\beta_{mix}$  by  $\beta_{mix} - \beta_{sp}$  and  $\beta_{sple}$  by  $\beta_{sple} - \beta_{sp}$ . The vector  $\mathbf{x}$  therefore becomes  $[\varphi_{sp}, \beta_{mix}, \beta_{sple}]^T$ . A minimum of three independent ratios is therefore necessary to calculate the three unknowns  $\varphi_{sp}$ ,  $\beta_{mix}$ , and  $\beta_{sple}$ . The system to solve is  $\mathbf{F}(\mathbf{x})=0$ , where  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  is the vector collating the  $F_i$ 's corresponding to the three different ratios. Let us define the gradient vector:

$$\nabla_x F_i = \begin{cases} \partial F_i / \partial \varphi_{sp} &= R_i^{sp} - r_i^{sple} \mu_i^{-\beta_{sple}} \\ \partial F_i / \partial \beta_{mix} &= r_i^{mix} \mu_i^{-\beta_{mix}} \ln \mu_i \\ \partial F_i / \partial \beta_{sple} &= -(1 - \varphi_{sp}) r_i^{sple} \mu_i^{-\beta_{sple}} \ln \mu_i \end{cases}$$

the solution is obtained for a stationary value of  $\mathbf{F}$ :

$$dF_i = (\nabla_x F_i)^T d\mathbf{x} = \frac{\partial F_i}{\partial \varphi_{sp}} d\varphi_{sp} + \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{mix}} d\beta_{mix} + \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{sple}} d\beta_{sple} = 0$$

Defining the gradient (Jacobian) matrix  $\mathbf{A}$  as

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} \partial F_1 / \partial \varphi_{sp} & \partial F_1 / \partial \beta_{mix} & \partial F_1 / \partial \beta_{sple} \\ \partial F_2 / \partial \varphi_{sp} & \partial F_2 / \partial \beta_{mix} & \partial F_2 / \partial \beta_{sple} \\ \partial F_3 / \partial \varphi_{sp} & \partial F_3 / \partial \beta_{mix} & \partial F_3 / \partial \beta_{sple} \end{vmatrix}$$

a Newton-Raphson scheme can be built from

$$d\mathbf{F} = \mathbf{A} d\mathbf{x}$$

or, at step  $n$ :

$$\mathbf{x}^{(n)} = \mathbf{x}^{(n-1)} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{F}^{(n-1)}$$

Iteration is stopped when the modulus of  $\mathbf{F}$  is less than a prescribed value.

**Error propagation.** Let us define the vector  $\mathbf{y}_i$  (data) as:  $[R_i^{sp}, r_i^{mix}, r_i^{sple}]^T$  and the gradient vector  $\nabla_y F_i$  as:

$$\nabla_y F_i = \begin{cases} \frac{\partial F_i}{\partial R_i^{sp}} &= \varphi_{sp} \\ \frac{\partial F_i}{\partial r_i^{mix}} &= -\mu_i^{-\beta_{mix}} \\ \frac{\partial F_i}{\partial r_i^{sple}} &= (1 - \varphi_{sp}) \mu_i^{-\beta_{sple}} \end{cases}$$

A stationary value of  $\mathbf{F} = 0$  with respect to variations of  $\mathbf{x}$  and the  $\mathbf{y}_i$ 's requires:

$$\begin{aligned} dF_i &= (\nabla_x F_i)^T d\mathbf{x} + (\nabla_y F_i)^T d\mathbf{y}_i = \\ &\frac{\partial F_i}{\partial \varphi_{sp}} d\varphi_{sp} + \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{mix}} d\beta_{mix} + \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{sple}} d\beta_{sple} \\ &\quad + \frac{\partial F_i}{\partial R_i^{sp}} dR_i^{sp} + \frac{\partial F_i}{\partial r_i^{mix}} dr_i^{mix} + \frac{\partial F_i}{\partial r_i^{sple}} dr_i^{sple} = 0 \end{aligned}$$

Such cumbersome equations are more conveniently handled in matrix notation. Let us define the gradient matrix  $\mathbf{B}$  as:

$$\mathbf{B} = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial R_1^{sp}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_1}{\partial r_1^{mix}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_1}{\partial r_1^{sple}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial F_2}{\partial R_2^{sp}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_2}{\partial r_2^{mix}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_2}{\partial r_2^{sple}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial F_3}{\partial R_3^{sp}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_3}{\partial r_3^{mix}} & 0 & 0 & \frac{\partial F_3}{\partial r_3^{sple}} \end{vmatrix}$$

(note column shuffling), straightforward linear propagation gives (e.g., Albarede, 1995):

$$\mathbf{A} \mathbf{W}_x \mathbf{A}^T = \mathbf{B} \mathbf{W}_y \mathbf{B}^T$$

in which the  $\mathbf{W}_x$  refer to the covariance matrix of the solution and  $\mathbf{W}_y$  is

$$\mathbf{W}_y = \begin{vmatrix} \mathbf{W}_{sp} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{W}_{mix} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{W}_{sple} \end{vmatrix}$$



where  $\mathbf{0}$  is the null matrix of order 3 while  $\mathbf{W}_{sp}$ ,  $\mathbf{W}_{mix}$ , and  $\mathbf{W}_{sple}$  are the covariance matrices of the actual spike, measured mixture, and measured sample ratios, respectively. A first solution is:

$$\mathbf{W}_x = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{W}_y (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{B})^T$$

A simpler and illuminating form of the solution can be found by defining:

$$\mathbf{B}_{mix} = \begin{vmatrix} \mu_1^{-\beta_{mix}} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2^{-\beta_{mix}} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3^{-\beta_{mix}} \end{vmatrix}$$

and:

$$\mathbf{B}_{sple} = \begin{vmatrix} \mu_1^{-\beta_{sple}} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2^{-\beta_{sple}} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3^{-\beta_{sple}} \end{vmatrix}$$

The solution can be recast as:

$$\mathbf{A} \mathbf{W}_x \mathbf{A}^T = \varphi_{sp}^2 \mathbf{W}_{sp} + \mathbf{B}_{mix} \mathbf{W}_{mix} \mathbf{B}_{mix}^T + (1 - \varphi_{sp})^2 \mathbf{B}_{sple} \mathbf{W}_{sple} \mathbf{B}_{sple}^T$$

or:

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_x = & \varphi_{sp}^2 \mathbf{A}^{-1} \mathbf{W}_{sp} (\mathbf{A}^{-1})^T + \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}_{mix} \mathbf{W}_{mix} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}_{mix})^T \\ & + (1 - \varphi_{sp})^2 \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}_{sple} \mathbf{W}_{sple} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}_{sple})^T \end{aligned}$$

A covariance matrix  $\mathbf{W}$  can always be assembled from the matrix of correlation coefficients  $\boldsymbol{\rho}$  and the diagonal matrix  $\boldsymbol{\sigma}$  of standard deviations using  $\mathbf{W} = \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\sigma}$ .

**Least square solution.** When more than three ratios are available, the solution may be advantageously calculated by least-squares. The matrix  $\mathbf{A}$  now has more rows than columns and the inverse  $\mathbf{A}^{-1}$  should simply be replaced by the least-square operator  $(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T$ .

A Matlab code will be provided upon request for Yb which should easily be adapted to any other element with at least four isotopes common to the spike and the sample.

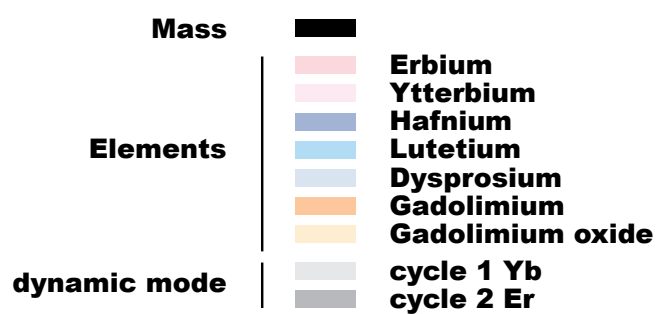
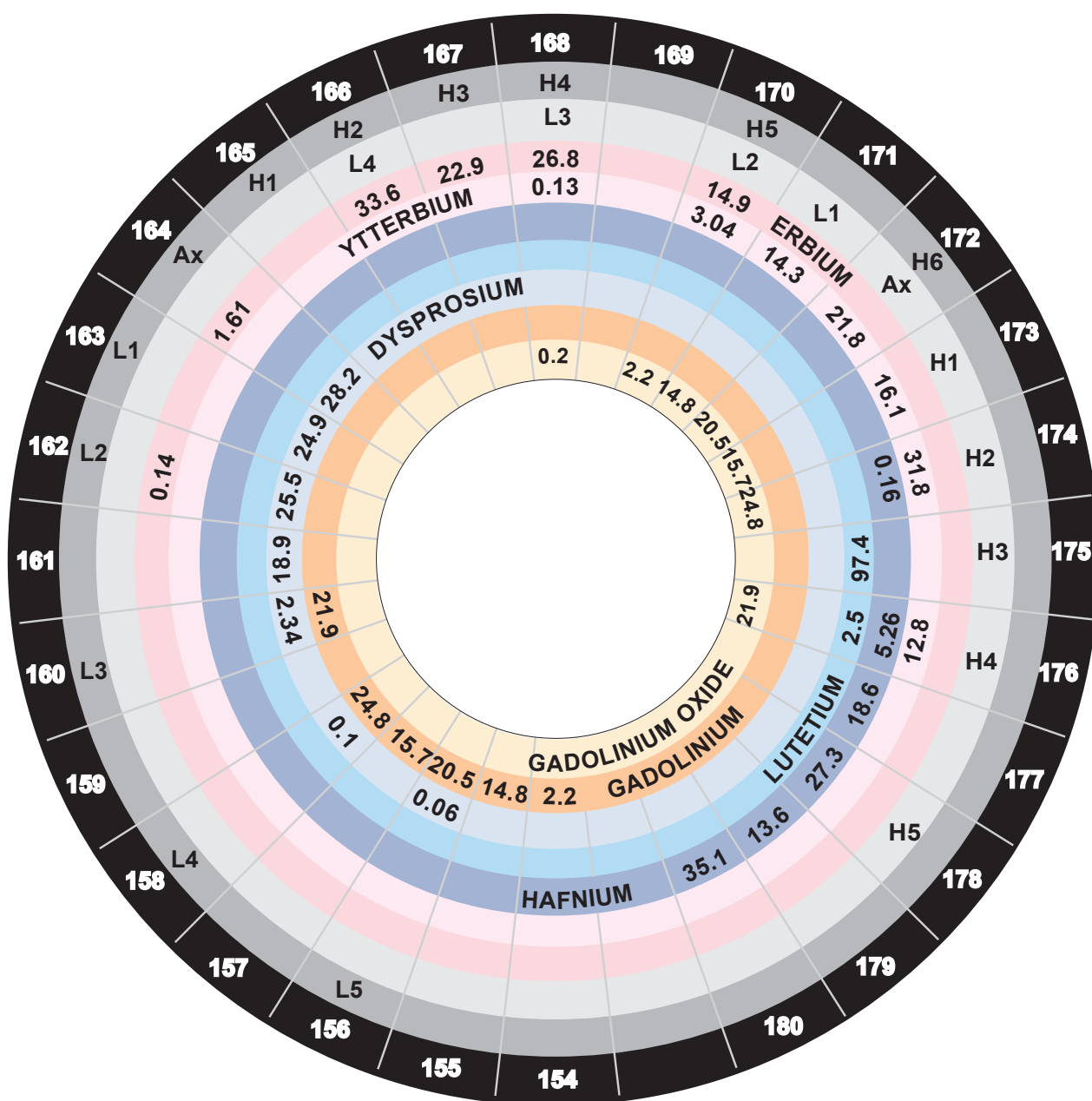


Figure S1. Faraday-cup configuration.

Figure S2. Geometry of the correction of mass-fractionation in the presence of GdO. A first step involves the calculation of the mass-fractionation corrected isotope ratios of the Yb+GdO mixture from the measured values and the fractionation factor inferred from Gd. Then the Yb ratios are inferred from the intersection of (i) the mixing line going through the point GdO<sub>ref</sub> representing the reference Gd oxide and the point representing the mass-fractionation corrected Yb+GdO mixture, with (ii) the mass-fractionation line going through the reference Yb<sub>ref</sub> values. i stands for 171, 174, or 176.

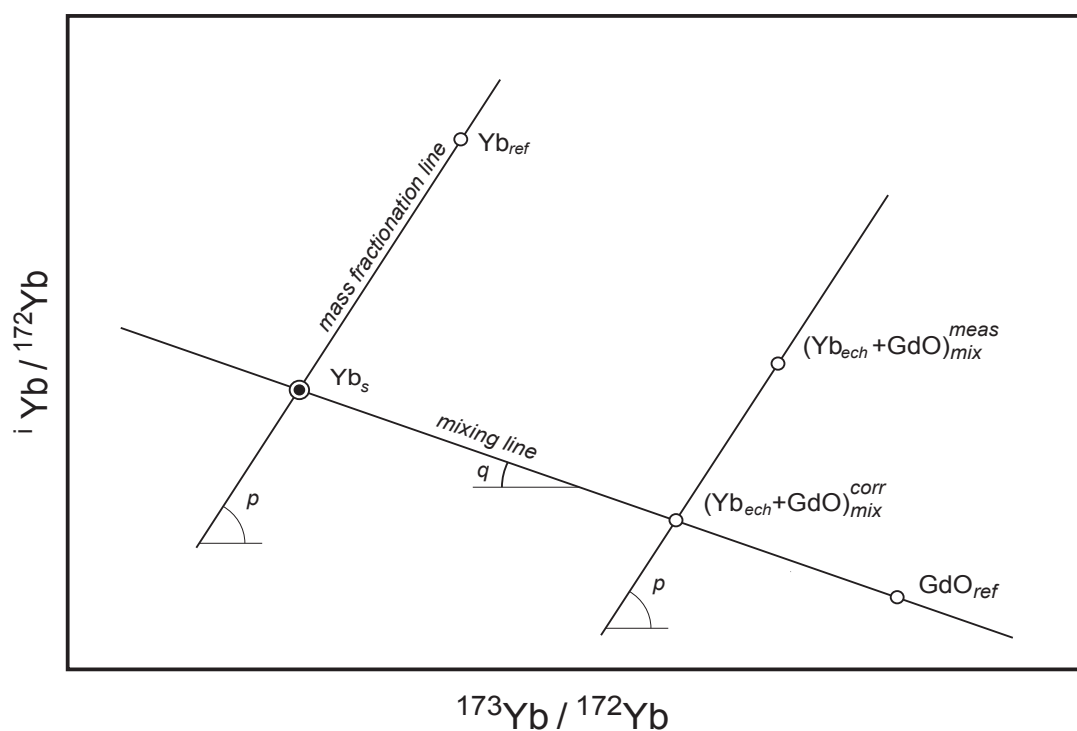


Figure S3. REE spectrum (decimal log) of the different samples analyzed in this work normalized to McDonough and Sun's (1995) values for chondrites.

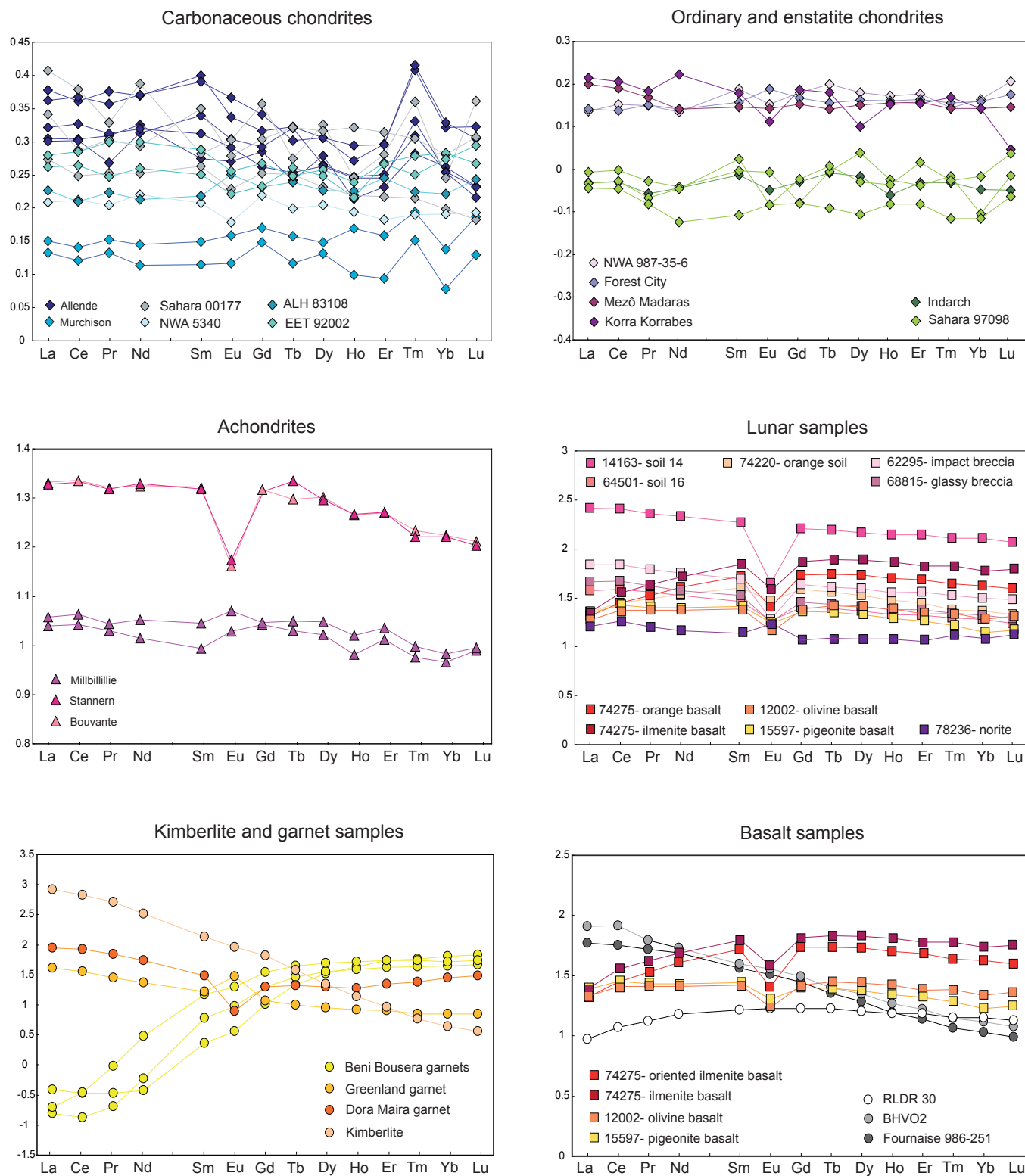
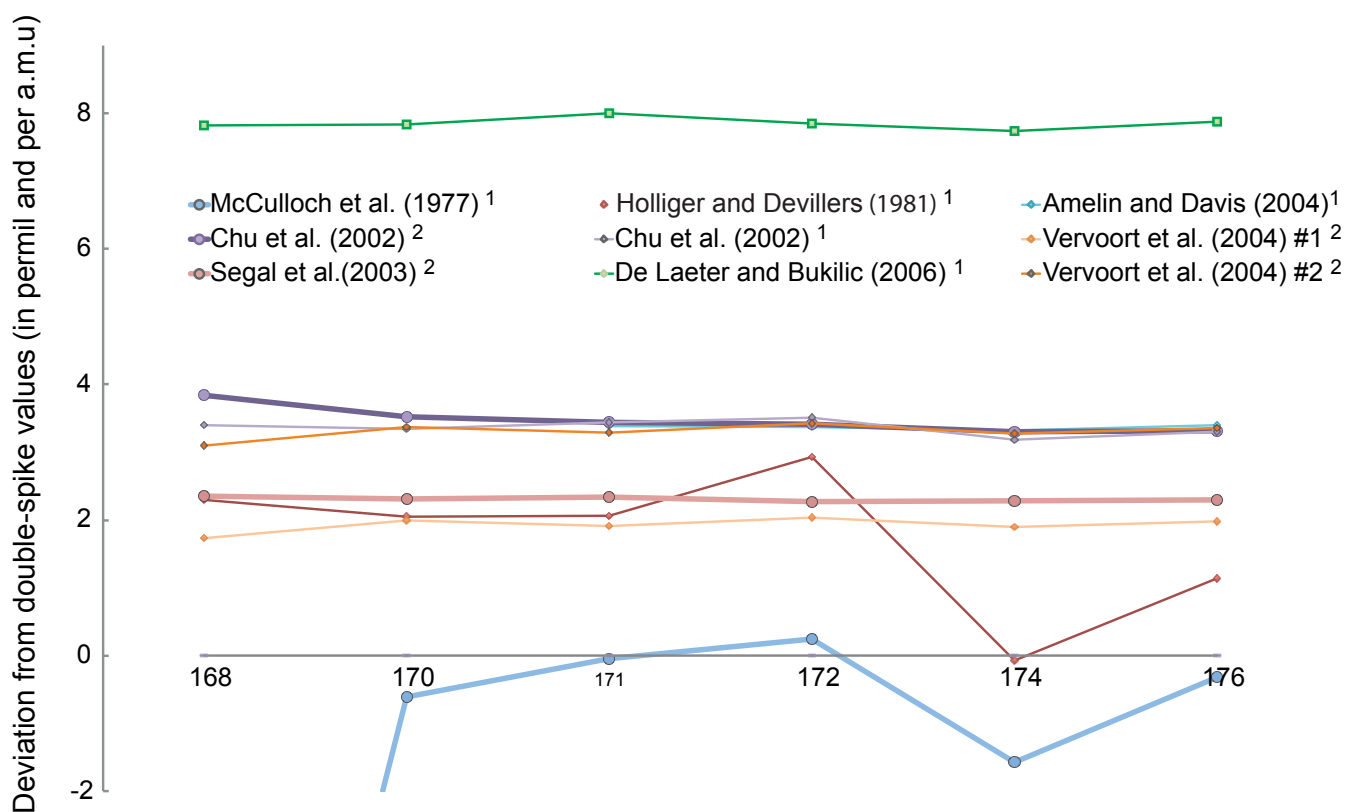
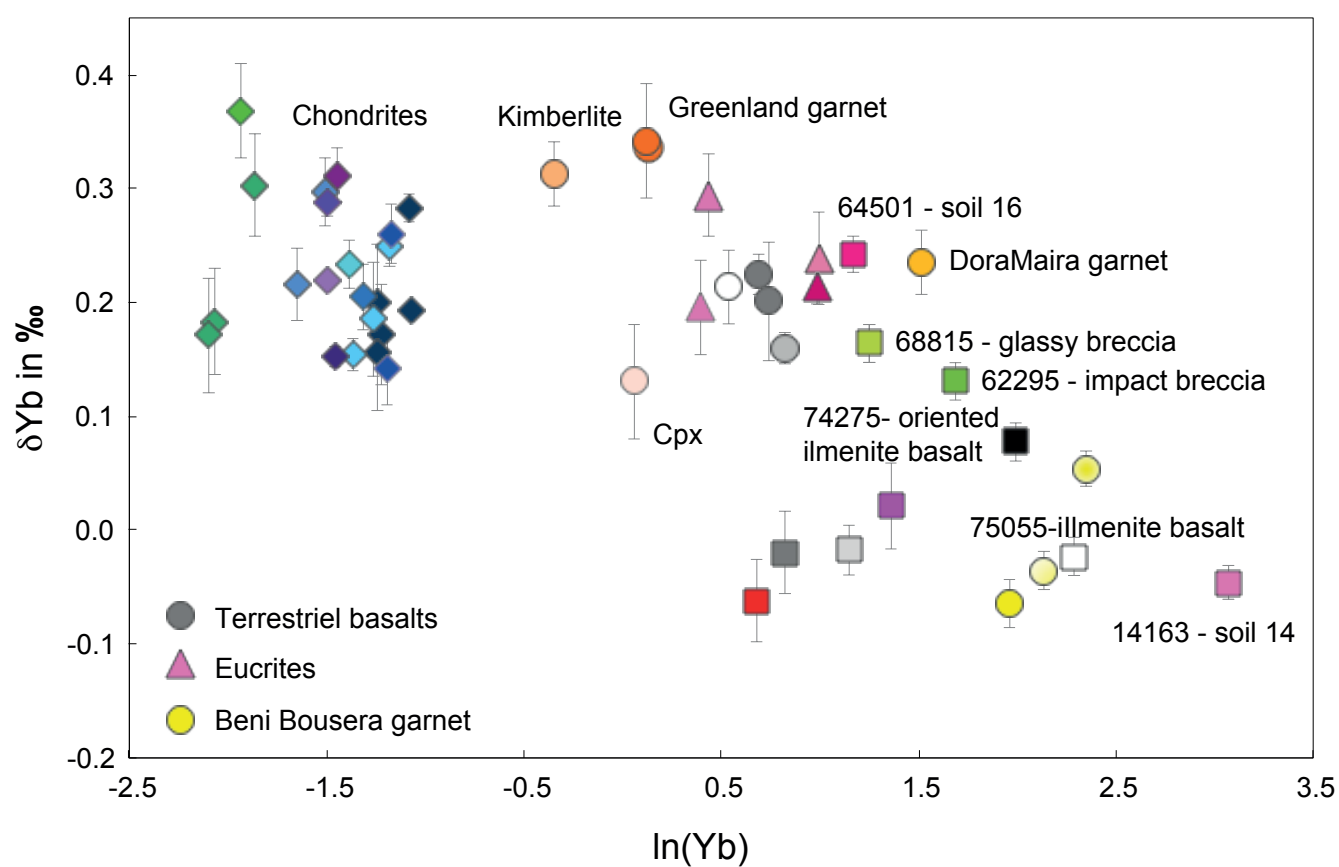


Figure S4: Comparison of Yb isotope compositions measured by double-spike (this work) with literature values. Techniques used: (1) TIMS (2) MC-ICP-MS with external normalization



McCulloch et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1703 (1977). Chu et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17**, 1567 (2002). Segal et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, 1217 (2003). Holliger and Devillers, *Earth Planet. Sci. Lett.* **52**, 76 (1981). De Laeter and Bukilic, *Int. J. Mass Spectrom.* **252**, 222 (2006). Amelin and Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 465 (2005). Vervoort et al., *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**, 15 (2004).

Figure S5. Plot of Yb isotopic deviations in parts per mil per a.m.u. and Yb concentrations in the analyzed samples



Sample	Type	Description	number of digestions	mass digested	literature
<b>METEORITES</b>					
<b>CHONDRITES CARBONNEES</b>					
Allende	CV3	Carbonaceous chondrite (Vigarano Group, type3)	5	0.75 and 1 g	Tanaka et al., <i>Icarus</i> <b>19</b> , 523 (1974); Nakamura, <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>38</b> , 767 (1974); Shinotsuka and Ebihara, <i>Anal. Chim. Acta</i> <b>338</b> , 237 (1997).
Murchison	CM2	Carbonaceous chondrite (Mighei group, type2)	2	1 g	Nakamura, <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>38</b> , 767 (1974); Evensen et al., <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>42</b> , 1199 (1978).
Sahara 00177	C3/4-UNGR	Carbonaceous chondrite, petrologic type 3/4, ungrouped related to reduced CV chondrites	3	0.75 and 1 g	Wasson and Kallemeyn, <i>Phil. Trans. R. Soc. Lond.</i> <b>A 325</b> , 535 (1988).
NWA 5240	CV3	Carbonaceous chondrite (Ormans group, type 3)	1	1 g	Wasson and Kallemeyn, <i>Phil. Trans. R. Soc. Lond.</i> <b>A 325</b> , 535 (1988).
ALH83108	CO3.5	Carbonaceous chondrite (Ormans group, type 3)	1	1 g	Wasson and Kallemeyn, <i>Phil. Trans. R. Soc. Lond.</i> <b>A 325</b> , 535 (1988).
EE792002	CK4	Carbonaceous chondrite (Karoonda group, type4)	2	1 g	Wasson and Kallemeyn, <i>Phil. Trans. R. Soc. Lond.</i> <b>A 325</b> , 535 (1988).
<b>ORDINARY CHONDRITES</b>					
NWA 987-35.6	L3.8	Ordinary chondrite, unequilibrated	1	1 g	Haskin and Gehl, <i>J. Geophys. Res.</i> <b>67</b> , 2537 (1962).
Forest City	H5	Ordinary chondrite, brecciated	1	1 g	
Mezo Madaras	L3.7	Ordinary chondrite, unequilibrated xenolithic, TL-subtype 3.7	1	1 g	
Korra Korrabes	H3	Ordinary chondrite, unequilibrated brecciated	2	0.9 g	
<b>ENSTATITE CHONDRITES</b>					
Indarch	EH4	Enstatite chondrite, high-iron subgroup	1	1 g	Nakamura, <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>38</b> , 767 (1974); Evensen et al., <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>42</b> , 1199 (1978).
Sahara 97098	EH3	Enstatite chondrite, high-iron subgroup, unequilibrated	3	1 g	
<b>ACHONDRITES</b>					
Bouvante	AECU-M	Achondrite, monomict eucrite, brecciated	1	0.130 mg	Barrat et al., <i>Meteorit. Planet. Sci.</i> <b>35</b> , 1087 (2000).
Stannern	AECU-M	Achondrite, monomict eucrite, brecciated	1	0.1 mg	Barrat et al., <i>Meteorit. Planet. Sci.</i> <b>35</b> , 1087 (2000).
Millbillillie	AECU-M	Achondrite, monomict eucrite, brecciated	2	0.130 mg	Barrat et al., <i>Meteorit. Planet. Sci.</i> <b>35</b> , 1087 (2000).
<b>TERRESTRIAL SAMPLES</b>					
<b>GARNETS</b>					
Beni Bousera M5.101Gt	garnet	garnet from garnet Pyroxenite, Beni Bousera, Morocco	1	0.3 mg	Blichert-Toft et al., <i>Science</i> <b>283</b> , 1303 (1999); Kumar et al., <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>60</b> , 1429 (1996).
Beni Bousera M5.367Gt	garnet	garnet from garnet Pyroxenite, Beni Bousera, Morocco	1	0.150 mg	
Beni Bousera M5.214Gt	garnet	garnet from garnet Pyroxenite, Beni Bousera, Morocco	1	0.150 mg	Blichert-Toft et al., <i>Science</i> <b>283</b> , 1303 (1999); Kumar et al., <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>60</b> , 1429 (1996).
Dora Maira	garnet	ultra-high pressure eclogite, 32 Ma old garnet	1	0.3 mg	Hermann, <i>Chem. Geol.</i> <b>192</b> , 289 (2002).
Greeland		supracrustal metamorphosed garnet at Isua, Greenland	1	0.3 mg	Blichert-Toft and Frei, <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>65</b> , 3177 (2001).
<b>BASALTS</b>					
BHVO2	basalt	Hawaiin Basalt	2	0.5 mg	Iia and Frey, <i>J. Radiat. Nucl. Ch.</i> <b>244</b> , 599 (2000); Barrat et al. <i>Meteorit. Planet. Sci.</i> <b>43</b> , 1759 (2008); Raczek et al., <i>Geostandard Newslett.</i> <b>25</b> , 77 (2001).
Fournaise 986-251	basalt	Ocean Island basalt, Réunion, Indian Ocean	2	0.3 and 0.6 mg	Pietruszka et al., <i>J. Petrol</i> <b>50</b> , 661 (2009); Vlastelic et al., <i>J. Petrol</i> <b>46</b> , 79 (2005).
RLD30	basalt	MORB, Mid-atlantic ridge	1	0.2 mg	
<b>KIMBERLITE</b>					
Kimberlie 14		Kimberlite from West greeland	1	0.5 mg	Gaffney et al., <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>71</b> , 2820 (2007).
<b>LUNAR SAMPLES</b>					
<b>SOILS</b>					
14163-soil 14	Apollo 14	Bulk soil sample	1	0.15 mg	Taylor et al., <i>Proc. 3th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1231 (1972); Massuda and Nakamura, <i>Proc. 3th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1307 (1972); Tanimizu, <i>Geochim. Cosmochim. Ac.</i> <b>66</b> , 4007 (2002).
64501-soil 16	Apollo 16	Soil and bag residue collected near Cinco a crater	1	0.3 mg	Morrison et al., <i>Proc. 4th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1399 (1973); Korotev, <i>Proc. Lunar Sci. Conf.</i> , <b>21</b> , 229 (1991).
74220 - Orange soil	Apollo 17	Soil discovered at Shorty crater, orange glass identified as a pyroclastic deposit	1	0.3 mg	Wasson et al., <i>Proc. 7th Lunar Sci. Conf.</i> , 1583 (1976); Wanke et al., <i>Proc. 4th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1461 (1973).
<b>BASALTS</b>					
74275- oriented ilmenite basalt	Apollo 17	Oriented ilmenite basalt, collected from the rim of Shorty crater	1	0.25 mg	Brunfelt et al., <i>Proc. 5th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 981 (1974); Wanke et al., <i>Proc. 5th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1307 (1974); Rhodes et al. <i>Proc. 5th Lunar Sci. Conf.</i> , 1467 (1976).
15597- Pigeonite basalt	Apollo 15	Vitrophytic Pigeonite Basalt	1	0.35 mg	Helinke et al., <i>Earth Moon Planets.</i> , <b>8</b> , 129 (1973).
75055-ilmenite basalt	Apollo 17	ilmenite basalt, on the rim of Camelot crater	1	0.25 mg	Boynton et al., <i>Proc. 6th Lunar Sci. Conf.</i> , 2241 (1975); Shih et al., <i>Proc. 6th Lunar Sci. Conf.</i> , 1255 (1975).
12002-Olivine Basalt	Apollo 12	Olivine basalt	1	0.3 mg	Gast and Hubbard, <i>Earth Planet. Sc. Lett.</i> , <b>10</b> , 94 (1970); Goles et al., <i>Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1063 (1971); Taylor et al., <i>Proc.2nd Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1083 (1971).
<b>BRECCIAS</b>					
62295-Impact breccia	Apollo 16	Impact melt breccia, collected near Buster crater	1	0.25 mg	Hubbard et al., <i>Proc. 4th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1297 (1973); Wanke et al., <i>Proc. 7th Lunar Sci. Conf.</i> , 3479 (1976).
68815-Glassy breccia	Apollo 16	Oriented glassy polymict breccia, collected near South Ray crater	1	0.25 mg	Wanke et al., <i>Proc. 5th Lunar Sci. Conf.</i> , <b>2</b> , 1307 (1974).
<b>NORITE</b>					
78236- Norite	Apollo 17	Shocked norite chipped off adjacent area of a glass-covered boulder	1	0.35 mg	Blanchard et al., <i>Lunar and Planetary Science XII</i> , Abstract, <b>83</b> (1981).

Table S1: Sample description.



	Light REE fraction (%)	2s	Heavy REE fraction (%)	2s
Ce	100.2	2.1	< 0.05	0.05
Pr	99.7	1.9	< 0.05	0.05
Nd	100.3	2.3	< 0.05	0.05
Sm	99.9	2.3	< 0.05	0.05
Eu	99.9	2.7	< 0.05	0.05
Gd	100.5	1.9	< 0.05	0.05
Tb	98.9	2.1	0.45	0.47
Dy	71.4	6.8	29.4	7.1
Ho	16.6	6.2	86.1	5.4
Er	< 0.1	0.1	100.2	2.3
Tm	< 0.1	0.2	100.7	1.5
Yb	< 0.1	0.1	100.3	2.4
Lu	< 0.05	0.05	101.3	2.4

Table S2. Recovery from a mixed-REE standard solution upon elution on HDEDP columns. The LREE are eluted first with 1.5 N HCl and the HREE fraction recovered with 6 N HCl. The 2-sigma error is calculated on the results of 6 columns run in parallel. Minute differences among column volumes affect the breakthrough of each element: this effect is manifest in the larger spread of Dy and Ho recovery among the six columns. It is not, however, relevant to the isolation of Er and Yb from the LREE.

	mass digested(g)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>METEORITES</b>																
<b>CARBONACEOUS CHONDRITES</b>																
Allende	0.7533	2.49	0.48	1.23	0.19	0.97	0.28	0.11	0.38	0.06	0.47	0.09	0.27	0.05	0.29	0.04
Allende-2	1.0043	2.39	0.47	1.23	0.17	0.94	0.32	0.11	0.39	0.08	0.45	0.10	0.29	0.05	0.29	0.04
Allende-3	1.0034	2.68	0.57	1.41	0.22	1.07	0.37	0.12	0.41	0.08	0.50	0.10	0.32	0.06	0.34	0.05
Allende-4	0.9875	2.73	0.55	1.43	0.21	1.07	0.36	0.13	0.44	0.07	0.50	0.11	0.32	0.06	0.34	0.05
Allende-5	1.0024	2.58	0.50	1.30	0.19	0.95	0.30	0.11	0.36	0.06	0.45	0.10	0.28	0.05	0.29	0.04
Murchison	1.0018	1.92	0.34	0.85	0.13	0.64	0.21	0.08	0.29	0.05	0.35	0.08	0.23	0.04	0.22	0.04
Murchison-2	1.0018	1.84	0.32	0.81	0.13	0.59	0.19	0.07	0.28	0.05	0.33	0.07	0.20	0.04	0.19	0.03
Sahara00177	0.7512	2.55	0.61	1.47	0.20	1.11	0.28	0.11	0.45	0.07	0.52	0.10	0.31	0.06	0.28	0.06
Sahara00177-2	1.0019	2.76	0.52	1.19	0.19	0.90	0.33	0.11	0.40	0.08	0.51	0.11	0.33	0.05	0.31	0.05
Sahara00177-3	1.0029	2.33	0.45	1.09	0.17	0.82	0.27	0.10	0.36	0.06	0.42	0.09	0.26	0.04	0.25	0.04
NWA5240	0.9960	2.13	0.38	1.00	0.15	0.76	0.24	0.08	0.33	0.06	0.39	0.09	0.24	0.04	0.25	0.04
ALH83108	0.9277	2.33	0.40	0.99	0.16	0.75	0.24	0.10	0.34	0.06	0.41	0.09	0.28	0.04	0.27	0.04
EET92002	0.9985	2.44	0.45	1.18	0.18	0.91	0.29	0.10	0.37	0.06	0.45	0.09	0.30	0.05	0.31	0.05
EET92002-2	0.9686	2.44	0.43	1.13	0.16	0.83	0.26	0.09	0.34	0.07	0.44	0.09	0.30	0.04	0.30	0.05
<b>ORDINARY CHONDRITES</b>																
NWA 987-35.6	1.0012	2.08	0.32	0.87	0.13	0.62	0.23	0.08	0.30	0.06	0.37	0.08	0.24	0.03	0.23	0.04
Forest City	0.9995	1.94	0.33	0.84	0.13	0.63	0.21	0.09	0.29	0.05	0.36	0.08	0.23	0.04	0.23	0.04
Menzobadara	1.0043	2.03	0.38	0.95	0.14	0.63	0.21	0.08	0.28	0.05	0.35	0.08	0.23	0.03	0.22	0.03
Korra Korrahes	0.8796	1.94	0.39	0.98	0.14	0.76	0.22	0.07	0.31	0.05	0.31	0.08	0.23	0.04	0.22	0.03
<b>ENSTATTITE CHONDRITES</b>																
Indarch	0.9168	1.30	0.22	0.57	0.08	0.41	0.14	0.05	0.19	0.04	0.24	0.05	0.15	0.02	0.14	0.02
Sahara 97098	1.0043	1.37	0.23	0.61	0.09	0.42	0.15	0.06	0.17	0.04	0.27	0.05	0.15	0.02	0.13	0.02
Sahara 97098-2	0.9982	1.34	0.22	0.57	0.08	0.41	0.16	0.05	0.19	0.04	0.23	0.05	0.17	0.02	0.16	0.03
Sahara 97098-3	1.0017	1.15	0.21	0.55	0.08	0.34	0.12	0.05	0.17	0.03	0.19	0.05	0.13	0.02	0.12	0.02
<b>ACHONDRITES</b>																
Bouvante	0.1308	26.44	5.07	13.26	1.94	9.62	3.10	0.82	4.13	0.72	4.93	1.01	2.98	0.42	2.70	0.40
Stannern	0.1016	24.37	5.05	-	1.93	9.75	3.08	0.84	6.22	0.78	4.86	1.01	2.99	0.41	2.68	0.39
Milbillillite-1	0.1348	14.01	2.59	6.76	0.99	4.73	1.46	0.60	2.20	0.39	2.58	0.52	1.64	0.23	1.49	0.24
Milbillillite-2	0.1324	14.64	2.71	7.09	1.03	5.15	1.64	0.66	2.21	0.40	2.75	0.57	1.74	0.25	1.55	0.24
<b>TERRESTRIAL SAMPLES</b>																
<b>GARNETS</b>																
Beni Boussera M5.101Gt	0.3000	68.19	0.09	0.21	0.03	0.17	0.34	0.21	2.07	0.79	8.26	2.37	8.80	1.45	10.48	1.69
Beni Boussera M5.367Gt	0.1463	51.80	0.04	0.08	0.02	0.27	0.89	0.54	3.97	1.05	8.78	2.13	6.80	1.06	7.09	1.14
Beni Boussera M6.214Gt	0.1532	70.60	0.05	0.21	0.09	1.37	2.21	1.14	6.92	1.61	12.33	2.88	8.74	1.37	8.50	1.34
DoraMaira	0.3007	33.06	20.87	52.05	6.46	24.95	4.59	0.44	3.98	0.77	4.97	1.05	3.58	0.60	4.56	0.75
Greenland	0.3003	12.39	9.74	22.10	2.65	10.75	2.42	1.70	2.34	0.36	2.20	0.45	1.29	0.18	1.14	0.17
Greenland-2		12.40	10.18	22.90	2.74	10.77	2.49	1.78	2.38	0.37	2.29	0.47	1.35	0.18	1.13	0.17
<b>BASALTS</b>																
BHVO2	0.5350	23.50	15.77	39.20	5.48	25.08	6.10	2.03	6.22	0.91	5.29	0.96	2.49	0.32	1.93	0.27
BHVO2-2	0.5600	24.90	15.89	39.79	5.52	25.09	6.23	2.14	6.34	0.91	5.33	0.99	2.52	0.32	1.94	0.27
Fournaise	0.6014	24.62	18.38	41.23	5.32	23.39	5.48	1.85	5.86	0.91	5.16	0.97	2.54	0.33	1.99	0.28
Fournaise-2	0.3020	26.18	19.31	50.20	5.75	24.70	5.86	2.02	6.18	0.90	5.50	1.01	2.86	0.35	2.10	0.29
RLDR30	0.2395	22.57	2.22	7.19	1.23	6.89	2.43	0.95	3.37	0.61	3.95	0.84	2.47	0.35	2.28	0.33
<b>KIMBERLITE</b>																
Kimberlite 14	0.4996	18.29	195.39	416.98	47.32	150.53	20.22	5.16	13.14	1.36	5.50	0.75	1.48	0.15	0.71	0.09
<b>CLINOPYROXENE</b>																
Cpx. from San Carlos Lherzolite	0.2610	9.35	0.86	2.92	0.52	3.17	1.31	0.47	1.80	0.31	2.29	0.48	1.26	0.20	1.06	0.18

Table S3. Concentrations in ppm of all the samples analyzed by quadrupole ICP-MS. Errors are about 5 percent, except for enstatite chondrites for which errors, can be up to 30 percent.

	mass digested(g)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>LUNAR SAMPLES</b>																
<b>SOILS</b>																
14163 - soil 14	0.1610	203.32	67.10	171.61	23.20	102.76	28.84	2.61	33.31	5.92	37.73	7.92	23.18	3.32	21.50	3.01
64501 - soil 16	0.2980	32.06	9.65	25.98	3.54	16.75	4.49	1.09	5.25	0.93	5.94	1.23	3.52	0.51	3.23	0.45
74220 - orange soil	0.2749	41.29	5.69	17.94	3.03	16.57	6.19	1.74	8.05	1.37	8.68	1.72	4.69	0.62	3.89	0.55
<b>BASALTS</b>																
74275- oriented ilmenite basalt	0.2511	69.70	5.30	18.53	3.37	20.00	8.32	1.54	11.70	2.12	14.32	2.95	8.29	1.16	7.33	1.05
15597-pigeonite Basalt	0.3498	26.31	5.39	16.79	2.38	11.62	3.88	1.01	4.66	0.83	5.29	1.07	2.99	0.41	2.29	0.37
75055-ilmenite basalt	0.2355	83.48	5.48	22.38	4.10	24.26	10.70	2.21	15.21	2.91	19.50	4.11	10.98	1.70	9.87	1.57
12002-olivine Basalt	0.2986	27.25	4.54	14.82	2.25	11.07	3.66	0.82	4.92	0.97	6.40	1.36	3.52	0.55	3.14	0.52
<b>BRECCIAS</b>																
62295 - impact breccia	0.2726	52.12	17.23	44.73	6.11	27.69	7.69	1.15	9.16	1.56	10.23	2.08	6.13	0.88	5.40	0.80
68815 - glassy breccia	0.2580	34.87	11.28	29.94	4.04	17.79	5.14	1.04	5.86	1.01	6.62	1.35	3.98	0.57	3.49	0.50
<b>NORITE</b>																
78236-norite	0.3761	13.62	3.88	11.36	1.50	6.73	2.05	0.98	2.36	0.45	3.03	0.67	1.86	0.33	1.97	0.33

Table S3. Continued.

## Annexe B

# Approximation linéaire du fractionnement de masse

Soit un élément X dont les isotopes peuvent s'écrire  $^iX$ ,  $^jX$ ,  $^kX$  et dont les masses respectives sont  $M_i$ ,  $M_j$  et  $M_k$ . Le fractionnement dépendant de la masse suit une loi exponentielle de la forme :

$$R = R_0 \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^f$$

avec  $f$  le facteur de fractionnement,

$$R = \frac{^iX}{^jX} \quad \text{et} \quad R_0 = \left( \frac{^iX}{^jX} \right)_0$$

un rapport de référence qui peut être par exemple celui d'un standard.

$$R = R_0 e^{f \ln \frac{M_i}{M_j}}$$

En faisant l'approximation que  $\ln \frac{M_i}{M_j}$  est très petit, on obtient :

$$R = R_0 \left( 1 + f \ln \frac{M_i}{M_j} \right)$$

$$R = R_0 \left( 1 + f \ln \left( \frac{M_i - M_j}{M_j} + 1 \right) \right)$$

avec  $\Delta M = M_i - M_j$  et  $\Delta M / M_j$  très petit, on obtient :

$$R = R_0 \left( 1 + f \frac{\Delta M}{M_j} \right) \tag{B.1}$$

C'est l'approximation au premier ordre du fractionnement de masse.

Le terme du deuxième ordre est en

$$\left(f \frac{\Delta M}{M_j}\right)^2$$

ce qui pour un fractionnement de 0.2‰ mesuré induit une erreur de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-8}$  sur le rapport R, tout fait négligeable. Nous pouvons donc utiliser l'approximation au premier ordre du fractionnement de masse pour les rapports isotopiques de Er et Gd mesurés dans ce travail.

De l'Eq.B.1, avec  $k=f/M_j$ , il vient :

$$R - R_0 = R_0 k \Delta M$$

De la même façon pour le rapport R' :

$$R' = \frac{{}^kX}{{}^jX} \quad \text{et} \quad \Delta M' = M_k - M_j$$

$$R' - R'_0 = R'_0 k \Delta M'$$

Ainsi, selon cette approximation au premier ordre, la courbe de fractionnement de masse mettant en relation les rapports R et R' peut être assimilée à une droite de pente a :

$$a = \frac{R' - R'_0}{R - R_0} = \frac{R'_0 \Delta M'}{R_0 \Delta M} \quad (\text{B.2})$$

## Annexe C

# Relation entre les valeurs expérimentales $\epsilon$ , $\delta$ et la section efficace de capture $\sigma$

Dans la littérature, l'ampleur de la capture neutronique par un nucléide donné est évaluée expérimentalement par le terme  $\epsilon$  qui définit le nombre de neutrons capturés par atome. Le rapport des  $\epsilon$  de deux nucléides peut être comparé directement au rapport des moyennes de sections efficaces de capture de ces deux nucléides et permet de déterminer le spectre d'énergie des neutrons (Russ *et al.* 1971, Lingenfelter *et al.* 1972).

Voyons comment ce terme  $\epsilon$  est relié à la section efficace de capture par exemple pour le nucléide  $^{149}\text{Sm}$ .  $\epsilon$  est défini ainsi :

$$\epsilon_{Sm} = \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech} - (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}}{1 + (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}}$$

D'autre part, pour un nucléide donné, le nombre de réaction de capture  $R$  est le produit du nombre de nucléides cibles  $N$ , de sa section efficace de capture  $\sigma$  et du flux de neutron incident  $\Phi$ .

$$R = N\sigma\Phi$$

La perte de  $^{149}\text{Sm}$  due à la capture neutronique peut donc s'écrire :

$$d^{149}\text{Sm} = -^{149}\text{Sm} \sigma_{149} d\Phi$$

La perte de  $^{149}\text{Sm}$  est égale à la production de  $^{150}\text{Sm}$  qui peut également s'écrire :

$$d^{150}\text{Sm} = -d^{149}\text{Sm}$$

Ainsi,

$$d\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right) = \frac{1}{^{149}\text{Sm}} \left( -d^{149}\text{Sm} - \frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}} d^{149}\text{Sm} \right)$$

$$d\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right) = \frac{-d^{149}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}} \left( 1 + \frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}} \right)$$

$$d\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right) = \frac{-d^{149}\text{Sm}}{(^{149}\text{Sm})^2} (^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm})$$

$$d\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right) = \frac{\sigma_{149} d\Phi}{^{149}\text{Sm}} (^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm})$$

La capture neutronique implique que la somme ( $^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm}$ ) est constante. Aussi, par intégration entre une valeur de flux  $\Phi=0$  et  $\Phi$ , on obtient :

$$\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\Phi} - \left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_0 = (^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm}) \int_0^{\Phi} \frac{\sigma_{149} d\Phi}{^{149}\text{Sm}}$$

Pour  $\Phi=0$ , et  $\Phi$  correspondant à la valeur du flux permettant d'obtenir les variations isotopiques mesurées pour un échantillon donné, on a respectivement :

$$\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_0 = \left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{std} \quad \text{et} \quad \left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{\Phi} = \left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{ech}$$

En faisant l'approximation que la variation de  $^{149}\text{Sm}$  est négligeable par rapport à la variation du flux de neutron, on obtient :

$$\left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{ech} - \left(\frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}}\right)_{std} = \frac{(^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm})}{^{149}\text{Sm}} < \sigma_{149} > \Phi$$

avec  $<\sigma_{149}>$  la section efficace de capture de  $^{149}\text{Sm}$  moyennée sur l'ensemble du spectre d'énergie de neutrons. Ainsi,

$$\epsilon_{Sm} = < \sigma_{149} > \Phi$$

D'autre part, la valeur  $\epsilon$  peut être exprimée en fonction de  $\delta$ . En gardant l'exemple du  $^{149}\text{Sm}$ , la variation isotopique du rapport  $^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  s'écrit conventionnellement  $\delta_{Sm}$  :

$$\delta_{Sm} = \left( \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}}{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}} - 1 \right) \times 1000$$

et

$$\begin{aligned}\epsilon_{Sm} &= \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech} - (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}}{1 + (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}} \\ \epsilon_{Sm} &= \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}}{1 + (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}} \left( \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}}{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}} - 1 \right) \\ \epsilon_{Sm} &= \frac{(^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{std}}{1 + (^{150}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{ech}} \frac{\delta_{Sm}}{1000} \\ \epsilon_{Sm} &= \left( \frac{^{150}\text{Sm}}{^{149}\text{Sm}} \right)_{std} \frac{^{149}\text{Sm}}{^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm}} \frac{\delta_{Sm}}{1000}\end{aligned}$$

La somme  $(^{150}\text{Sm} + ^{149}\text{Sm})$  est constante et en faisant l'approximation que la variation de  $^{149}\text{Sm}$  est négligeable, on obtient la relation entre  $\epsilon_{Sm}$  et  $\delta_{Sm}$  :

$$\epsilon_{Sm} = \frac{\delta_{Sm}/1000}{(^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Sm})_{std} + 1} \quad (\text{C.1})$$





## Annexe D

# Détermination de la variation isotopique $\Delta$ due à la capture neutronique

Nous avons calculé les variations des rapports  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$  dues uniquement à la capture de neutrons par  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$ . Ces variations de rapports isotopiques sont nommées  $^{167}\Delta\text{Er}$ ,  $^{157}\Delta\text{Gd}$  et  $^{155}\Delta\text{Gd}$  et sont calculées pour chaque échantillon en résolvant simultanément l'équation de conservation de capture et l'équation du fractionnement de masse.

Dans un diagramme de corrélation de capture neutronique, par exemple pour Er, avec  $x = ^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  en abscisse et  $y = ^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  en ordonnée, R et R' sont respectivement les rapports  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  et  $^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  à l'intersection des droites de fractionnement de masse et de capture neutronique. La contribution seule de la capture sur le rapport  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  est la différence des rapports R et  $x_m$  avec  $x_m$  le rapport mesuré non normalisé, qui transcrit à la fois les fractionnements dépendant et indépendant de la masse. La différence  $\Delta^{167}\text{Er} = R - x_m$  représente donc la variation du rapport isotopique  $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$  exclusivement due à la capture neutronique par  $^{167}\text{Er}$ .

Dans un diagramme de corrélation de capture neutronique, en utilisant l'approximation au premier ordre du fractionnement de masse (Annexe A de ce chapitre), la droite de fractionnement de masse suit l'équation :

$$y = ax + b$$

dont la pente est :

$$a = \frac{y_0 \Delta M'}{x_0 \Delta M} \quad (\text{D.1})$$

avec  $x_0$  et  $y_0$  les rapports du standard mesuré. A l'intersection des droites de fractionnement de masse et de capture neutronique :

$$R' = aR + b$$

Les rapports  $x_0$  et  $y_0$  du standard mesuré appartiennent également à la droite de fractionnement de masse. Ainsi,

$$R' = y_0 + a(R - x_0) \quad (D.2)$$

Sur ce même diagramme, la droite de capture neutronique a une pente de -1.

$$\frac{{}^{168}\text{Er}}{{}^{166}\text{Er}} = -\frac{{}^{167}\text{Er}}{{}^{166}\text{Er}} + \text{cst}$$

En considérant que cette droite passe par les rapports mesurés  $x_m$  et  $y_m$ , et les rapports  $R$  et  $R'$  à l'intersection des droites de fractionnement de masse et de capture neutronique, on peut écrire :

$$R' = y_m - (R - x_m) \quad (D.3)$$

Ainsi, en utilisant les Eq.D.2 et Eq.D.3 :

$$y_m - (R - x_m) = y_0 + a(R - x_0)$$

On peut calculer ainsi  $R$  et  $R'$ , à l'intersection des deux droites :

$$R = \frac{y_m - y_0 + x_m + ax_0}{a + 1} \quad (D.4)$$

et  $R'$  grâce à  $R$  et à l'Eq.D.3.

La variation isotopique  ${}^{167}\text{Er}/{}^{166}\text{Er}$  exclusivement due à la capture neutronique par  ${}^{167}\text{Er}$  est calculée ainsi :

$$\Delta {}^{167}\text{Er} = R - x_m \quad (D.5)$$

Elle traduit le nombre de neutrons capturés par le nucléide  ${}^{167}\text{Er}$  dans un échantillon donné.

## Annexe E

# Variations isotopiques de Er et Gd exprimées par $\epsilon_{Er}$ et $\epsilon_{Gd}$

L'ampleur des effets de capture neutronique sur un nucléides est évalué dans la littérature par la détermination du terme  $\epsilon$ . Par exemple dans le cas de  $^{157}\text{Gd}$ ,  $\epsilon$  est exprimé ainsi :

$$\epsilon_{^{157}\text{Gd}} = \frac{(^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{ech} - (^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{std}}{1 + (^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd})_{ech}}$$

Il est calculé à partir de rapports corrigés du fractionnement dépendant de la masse, généralement normalisés. Les valeurs de  $\epsilon_{^{157}\text{Gd}}$  et  $\epsilon_{^{155}\text{Gd}}$  ont été calculées ici à partir des rapports isotopiques de Gd normalisés au rapport  $^{154}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}=0.10041$  (Dubois *et al.* 1992) donnés dans la Table 4.2. Dans l'impossibilité de normaliser les rapports isotopiques de Er mesurés, Les valeurs de  $\epsilon_{Er}$  ont été déterminées en utilisant les variations isotopiques de capture exprimées en  $\delta$  en utilisant la relation C.1 démontrée en Annexe B de ce chapitre qui dans le cas de Er s'écrit :

$$\epsilon_{^{167}\text{Er}} = \frac{\delta_{Er}/1000}{(^{167}\text{Er}/^{168}\text{Er})_{std} + 1}$$

avec

$$\delta_{Er} = \left( \frac{(^{168}\text{Er}/^{167}\text{Er})_{ech}}{(^{168}\text{Er}/^{167}\text{Er})_{std}} - 1 \right) \times 1000$$

Le calcul de  $\delta_{Er}$  a été réalisé à partir des  $\delta^{168}\text{Er}_{cap}$  et  $\delta^{167}\text{Er}_{cap}$  (les  $\delta^{167}\text{Er}_{cap}$  sont donnés dans la table 4.3) en utilisant la relation démontrée par Moynier *et al.* (2007) :

$$\delta^{168/167}\text{Er} \approx \delta^{168/166}\text{Er} - \delta^{167/166}\text{Er}$$

Ainsi,

$$\delta_{Er} = \delta^{168}\text{Er}_{cap} - \delta^{167}\text{Er}_{cap}$$

	$\epsilon^{155}\text{Gd}$ 156/155 (10-3)	$2\sigma$	$\epsilon^{157}\text{Gd}$ 158/157 (10-3)	$2\sigma$	$\epsilon^{167}\text{Er}$ 168/167 (10-3)	$2\sigma$	$\epsilon^{155}\text{Gd}/\epsilon^{157}\text{Gd}$	$2\sigma$	$\epsilon^{167}\text{Er}/\epsilon^{157}\text{Gd}$	erreur
14163 - soil 14	0.748	0.020	2.954	0.030	0.263	0.035	0.253	0.007	0.089	0.012
78236 - norite	1.197	0.027	4.844	0.041	0.141	0.029	0.247	0.004	0.029	0.006
64501 - soil 16	2.397	0.029	9.905	0.024	0.310	0.022	0.242	0.003	0.031	0.002
62295 - impact breccia	2.065	0.019	8.464	0.025	0.254	0.041	0.244	0.002	0.030	0.005
15597 - pigeonite basalt	0.628	0.013	2.454	0.015	0.153	0.021	0.256	0.006	0.062	0.009
75055 - illmenite basalt	0.111	0.015	0.366	0.012	0.054	0.023	0.305	0.034	0.148	0.063
12002 - olivine basalt	0.272	0.017	0.987	0.005	0.072	0.028	0.276	0.015	0.073	0.028

TABLE E.1 – *Variations isotopiques dues à la capture neutronique exprimées en  $\epsilon$ . Les erreurs du rapport  $\epsilon^{167}\text{Er}/\epsilon^{157}\text{Gd}$  sont calculées par propagation des erreurs en  $2\sigma$  des termes du rapport.*

Les valeurs de  $\epsilon^{157}\text{Gd}$  et  $\epsilon^{155}\text{Gd}$  calculés à partir des rapports normalisés et  $\epsilon^{167}\text{Er}$  déterminé à l'aide des  $\delta\text{Er}_{cap}$  sont données dans la Table E.1.

La Fig. E.1 représente, de la même façon que la Fig. 4.10 les corrélations entre les variations isotopiques de Er et Gd exprimées en  $\epsilon$ . Les observations et conclusions sont tout à fait identiques à celles obtenues en exprimant les nombres de neutrons capturés en  $\Delta$  plutôt qu'en  $\epsilon$ .

La principale différence se situe au niveau de la comparaison des variations isotopiques

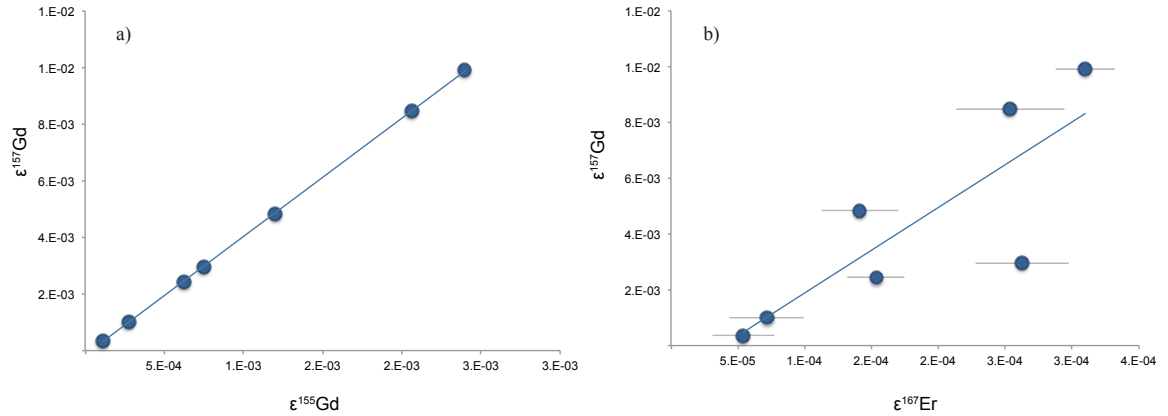


FIGURE E.1 – *Corrélations entre  $\epsilon^{157}\text{Gd}$ ,  $\epsilon^{155}\text{Gd}$  et  $\epsilon^{167}\text{Er}$  les nombres de neutrons capturés respectivement par les nucléides  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{155}\text{Gd}$  et  $^{167}\text{Er}$ . Les erreurs non indiquées sont inférieures à la taille des symboles.*

relatives mesurées avec les rapports des sections efficaces de capture des trois nucléides en jeu (Fig. 4.12). Cette différence provient sans doute de l'approximation qui est faite dans la relation entre  $\epsilon$  et  $\sigma$ , qui implique que la variation de l'abondance du nucléide qui capte le

neutron est négligeable au cours de la réaction de capture. Aucune approximation autre que l'approximation linéaire du fractionnement dépendant de la masse n'est faite dans le calcul de  $\Delta$ .